IODONIUMVERBINDUNGEN, PARADEBEISPIELE FÜR SIMULTANE RADIKALISCHE UND IONISCHE REAKTIONSWEISEN VON ONIUMIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rolf Sammler
aus Balingen

1978

78 529

IODONIUMVERBINDUNGEN, PARADEBEISPIELE FÜR SIMULTANE RADIKALISCHE UND IONISCHE REAKTIONSWEISEN VON ONIUMIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rolf Sammler
aus Balingen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:		15. Dezember 1978
Dekan	:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. A. Rieker
2. Berichterstatter:	:	Prof. Dr. E. Bayer

A b s t r a c t

SAMMLER, ROLF:

IODONIUMVERBINDUNGEN, PARADEBEISPIELE FÜR SIMULTANE RADIKALISCHE UND IONISCHE REAKTIONSWEISEN VON ONIUM-IONEN

An Iodoniumverbindungen als Modellsubstanzen konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von Oniumverbindungen mit Nucleophilen sowohl heterolytisch als auch homolytisch ablaufen kann. Zur Klärung der Reaktionsmechanismen wurden folgende Reaktionen von unterschiedlich substituierten, symmetrischen und unsymmetrischen Diaryliodoniumsalzen untersucht:

1. Umsetzung mit Nucleophilen (Methylat, Ethylat, Isopropylat, t-Butylat, Peroxylate und KO_2)
2. Photochemisch induzierte Homolyse
3. Reduktion mit Metallen.

Aus den Untersuchungen konnten die für Arylierungen mittels Diaryliodoniumsalzen optimalen Bedingungen abgeleitet werden. Präparativ interessant erscheint die Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid mit tert-Butylat und KO_2, denn hier ist es möglich, ausgehend von aromatischen Kohlenwasserstoffen, in 70 % Ausbeute Phenyl-tert-butylether bzw. Phenol darzustellen.

Die Reaktionen mit Methylat und die Photolyse wurden außer zu präparativen Zwecken auch direkt im NMR-Gerät durchgeführt, die auftretenden CIDNP-Signale zugeordnet und nach den Regeln von Kaptein ausgewertet. So war es möglich, den Mechanismus der homolytischen Reaktion zu klären und die Existenz eines divalenten Iodradikals ($Ar-\dot{I}-X$; $X = -\bar{O}CH_3$, Cl) zu beweisen.

Zum Vergleich der Reaktionsweisen von Oniumverbindungen mit unterschiedlichen Heteroatomen wurden analoge Untersuchungen an Tetraphenylphosphoniumsalzen durchgeführt. Hier konnte mittels ESR-Spektroskopie gezeigt werden, daß bei ihrer Reduktion mit Kalium successive zwei Phenylreste aus dem primär gebildeten Phosphoranylradikal abgelöst werden.

Herrn Prof. Dr. A. Rieker danke ich herzlich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft, sowie die gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin dem Evangelischen Studienwerk e.V., Villigst, für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und den Herren Dr. K. Albert und Dipl.-Chem. E.-L. Dreher für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Für Christa und Cordula

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

II. DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN UND VERGLEICHSSUBSTANZEN 4

1. Iodoniumverbindungen 4

A. Symmetrische Diaryliodonium-verbindungen 4

B. Asymmetrische Iodoniumsalze 6

C. Andere Verbindungen des 3-wertigen Iods 7

2. Oniumverbindungen mit anderen Heteroatomen 9

3. Vergleichssubstanzen 9

III. UMSETZUNG DER ONIUMVERBINDUNGEN MIT NUCLEOPHILEN 11

1. Prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten 11

2. Reaktionsführung und Produktanalyse 16

A. Reaktion von Oniumverbindungen mit Alkoholaten 16

B. Umsetzung von Diaryliodonium-chloriden mit $^{\ominus}\overline{\underline{O}}-O-^{+}$ (und $O_2^{\ominus\cdot}$) 21

3. Interpretation der Produktanalysen 25

4. Nachweis des Radikalmechanismus 28

4.1. Zur Theorie der CIDNP-Methode 28

4.2. Anwendung der CIDNP-Methode auf das Problem der Reaktion der Diaryl-iodoniumsalze mit Nucleophilen 32

4.3. Auswertung der CIDNP-Spektren 38

5. Diskussion der Ergebnisse 46

5.1. Ursachen für das Überwiegen der homolytischen bzw. heterolytischen Reaktion 46

5.2. Mechanismus der ionischen Reaktion 48

5.3. Mechanismus der radikalischen Reaktion .. 52

Seite

IV. PHOTOCHEMISCHE REAKTION DER DIARYLIODONIUMSALZE 57

1. Präparative photochemische Untersuchungen 57
2. CIDNP-Untersuchungen 58
3. Interpretation der Ergebnisse 62

V. REDUKTION VON ONIUMVERBINDUNGEN MIT METALLEN 65

1. Reduktion des Tetraphenylphosphoniumiodids 18 65
2. Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Kalium 68

VI. KONSEQUENZEN DER MECHANISTISCHEN UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE PRÄPARATIVE ANWENDUNG 71

VII. ZUSAMMENFASSUNG 73

VIII. EXPERIMENTELLER TEIL 76

1. Allgemeines 76
2. Bestimmung der Reaktionsprodukte 77
3. Darstellung der Ausgangsverbindungen 78
4. Darstellung der Vergleichsverbindungen zu den Reaktionsprodukten aus 1 - 19 88
5. Umsetzung mit Natriumhydroxid in Methanol 91
6. Photochemische Reaktion der Diaryliodoniumsalze 94
7. Reduktion von 1 und 18 mit Kalium 95
8. CIDNP-Untersuchungen während der Reaktion der Iodoniumsalze mit $NaOH/CH_3OH$ ... 97
9. CIDNP-Untersuchungen während der photochemischen Umsetzung der Diaryliodoniumsalze 103

IX. LITERATURVERZEICHNIS 106

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der Regel wird angenommen, daß organische Kationen $A^{\oplus}$ und Anionen $B^{\ominus}$ "ionisch" miteinander in Reaktion treten, z.B.

$$A^{\oplus} + B^{\ominus} \longrightarrow A - B$$

Die daneben prinzipiell bestehende Möglichkeit, daß primär ein Elektronenübergang vom Anion B^- aus zum Kation A^+ erfolgt, wurde insbesondere von russischen Autoren (wie z.B. K.A. Bilevich 1968[1]) postuliert.

Nach diesem Mechanismus entsteht zunächst ein Radikalpaar,

$$A^{\oplus} + B^{\ominus} \longrightarrow \left[A..B\right] \longrightarrow \text{Folgeprodukte}$$

das "radikalisch" weiterreagieren kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, diese Fragestellung an der Reaktion von Nucleophilen ($B^{\ominus}$) mit Oniumionenverbindung ($A^{\oplus}$) - als leicht zugänglichem Typ organischer "Kationen" - zu untersuchen.

Durch ihre Eigenschaft als positiv geladene Komplexionen, in denen das Zentralatom über die Zahl seiner Valenzelektronen hinaus noch weitere Bindungen betätigt, kommt es hier, sofern ein Elektronenübergang von B^- aus erfolgt, nicht zur Bildung von A-B, sondern das komplexe Radikal $\left[A\cdot\right]$ zerfällt in ein diamagnetisches Molekül und ein neues Radikal, dessen Folgeprodukte man untersuchen kann.

Die ionische Reaktion andererseits führt bei dieser Verbindungsklasse unter Zerfall zu einem Molekül, in dem das Zentralatom seine übliche Bindigkeit aufweist, sowie zu weiteren diamagnetischen Folgeprodukten gemäß einer nucleophilen Substitution.

Die Entscheidung, inwieweit die Reaktion homolytisch bzw. heterolytisch verläuft, kann nur auf zwei sich ergän-

zenden Wegen herbeigeführt werden:

1. Es werden geeignete Oniumverbindungen unter standardisierten Bedingungen mit Nucleophilen umgesetzt, die Produkte werden quantitativ bestimmt.
2. Die Reaktion wird unter denselben Bedingungen im NMR-Spektrometer durchgeführt. Die gegebenenfalls beobachteten CIDNP-Signale gestatten eine Aussage, ob ein diamagnetisches Reaktionsendprodukt über ein bestimmtes intermediäres Radikal entstanden ist oder nicht.

Das Schwergewicht wurde auf die Untersuchungen von Diaryliodoniumverbindungen gelegt. Vergleichend behandelt wurden analoge Reaktionen der Tetraarylphosphoniumverbindungen.

Als Nucleophile fanden verschiedene Alkoholate, Peroxylate und das Superoxidanion Verwendung, da auf Grund der Stabilität der Iod-Sauerstoff-Bindung in anderen Verbindungen des mehrwertigen Iods zu erwarten war, daß die Zwischenstufe der Reaktion von Iodoniumverbindungen mit Sauerstoff-Nucleophilen relativ stabil ist. Außerdem ist die Anwendung der Nucleophile in diesem Zusammenhang noch wenig untersucht[2].

Bei der photochemisch induzierten Homolyse der Iodoniumverbindungen werden dieselben Produkte wie bei der Reaktion über das Radikalpaar $\left[A\cdot\cdot B\right]$ erwartet[3], so daß der Vergleich der hier auftretenden CIDNP-Effekte und Produkte den Radikalmechanismus bei der Reaktion mit Nucleophilen bestätigen könnte.

Weitere Hinweise, ob bei der Reaktion von Oniumverbindungen mit Nucleophilen als erster Schritt der Reaktion ein Einelektronenübergang möglich ist, sollten durch ihre Reaktion mit Metallen als Elektronendonatoren erhalten werden.

Die gewonnene Kenntnis der Reaktionsbedingungen, unter denen Oniumverbindungen bevorzugt "radikalisch" bzw. "ionisch" reagieren, soll schließlich genutzt werden, um neue Synthesewege für Alkylarylether und Phenole aufzuzeigen.

Im Hintergrund der Wahl der Iodoniumverbindungen als Modellsubstanz für die Untersuchungen der Reaktion organischer Kationen stand neben dem mechanistischen und präparativ chemischen Interesse die Tatsache, daß Iodoniumverbindungen auch für die medizinische Forschung Bedeutung erlangen könnten. So werden z.B. bereits Diaryliodoniumchloride gegen Staphylokokken[4] und als Algenhemmer in Körperpflegemitteln[5], sowie als Viehfuttermittelzusätze[6] eingesetzt und zur Darstellung von Penicillinderivaten[7] und Iod-L-Thyroninen[8] verwandt. Gerade bei den aufgeführten Anwendungen erleichtert die Kenntnis der möglichen Reaktionsweisen der Iodoniumverbindungen die Metabolitenforschung.

Von besonderem Interesse ist auch die photochemische Reaktion der Iodoniumsalze, da diese Verbindungen als Photosensibilisatoren in der photographischen Technik eingesetzt werden[9].

II. DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN UND VERGLEICHSSUBSTANZEN

1. Iodoniumverbindungen

A. Symmetrische Diaryliodoniumverbindungen

Zu symmetrischen Diaryliodoniumsalzen führen folgende Synthesewege[10]:

a) Die Umsetzung des aromatischen Kohlenwasserstoffs in Trifluoressigsäure / Acetanhydrid mit Iodtrifluoracetat:

$$2ArH + I(OCOCF_3)_3 + HOCOCF_3 \longrightarrow Ar_2IOCOCF_3 + 3CF_3COOH \qquad (a)$$

b) Aromaten reagieren mit Alkaliiodaten in Essigsäure / Acetanhydrid mit konz. Schwefelsäure zu Diaryliodoniumsalzen:

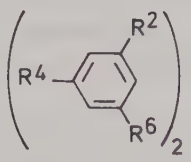
$$2ArH + KIO_3 + H_2SO_4 + 2(CH_3CO)_2O \longrightarrow Ar_2I^{\oplus}\ HSO_4^{\ominus} + 4CH_3COOH + KHSO_4 + [O] \qquad (b)$$

c) In einer Art Friedel-Crafts-Reaktion entstehen aus Aryliodosoverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ebenfalls Diaryliodoniumverbindungen

$$ArIO + ArH + H_2SO_4 \longrightarrow Ar_2I^{\oplus}HSO_4^{\ominus} + H_2O \qquad (c)$$

Durch Fällung mit Ammoniumhalogeniden in wässriger Lösung werden die entsprechenden Iodoniumhalogenide erhalten. Die Umfällung des Chlorids in Aceton-Methanol mit Silberperchlorat führt zum Iodoniumperchlorat.

Synthetisiert wurden die symmetrischen Diaryliodoniumsalze 1 - 5 nach der jeweils in Klammern angegebenen Methode:



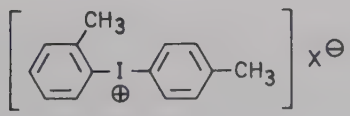
$X^{\ominus} = Br^{\ominus}, Cl^{\ominus}, I^{\ominus}, ClO_4^{\ominus}$

1	$R^2 = R^6 = H$	$R^4 = H$	(c)
2		$R^4 = CH_3$	(b)
3		$R^4 = C(CH_3)_3$	(b)
4		$R^4 = -OCH_3$	(a)
5	$R^2 = R^6 = R^4 =$	$-CH_3$	(b)

Für $R^2 = R^4 = R^6$ = tert.-Butyl gelang, vermutlich aus sterischen Gründen, eine Synthese nicht.

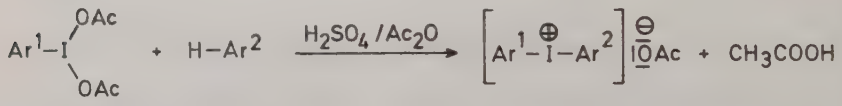
Bei der Darstellung von Verbindung 2 entstand in wechselnden Ausbeuten das gemischte Salz 6.

6



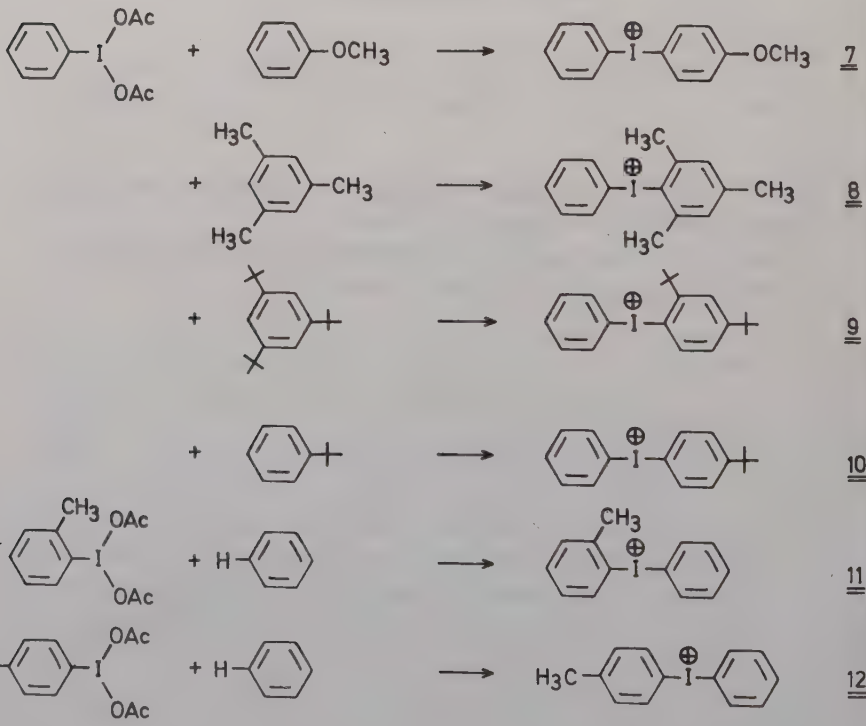
B. Asymmetrische Iodoniumsalze

Die Reaktion eines Aryliodosodiacetates mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid führt in guten Ausbeuten zum entsprechenden gemischten Iodoniumsalz[8]:



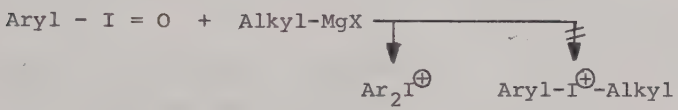
Folgende Verbindungen (7 - 12) wurden analog dieser Vorschrift dargestellt:

Aryliodosodiacetat + Arom.Kohlenwasserstoff → Verbindung



Die Iodoniumhalogenide werden wie bei A. durch Fällung mit Ammoniumhalogeniden erhalten.

Zum Versuch der Darstellung von Aryl-alkyliodoniumverbindungen, die bisher nur in flüssigem SO_2 beschrieben sind[11], wurden verschiedene Synthesestrategien herangezogen:



Die Addition einer Grignard-Verbindung an die carbonylanaloge I=O - Bindung führte jedoch lediglich zum Diaryliodoniumkation.

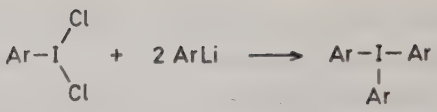
Ein anderer Zugang zu der gewünschten Alkyl-aryl-Verbindung wäre eventuell vom Aryliodosodichlorid ausgehend durch Umsetzung mit Salzen CH-acider Verbindungen möglich. Zunächst wurde die Synthese mit Natriumnitromethan als CH-acider Komponente versucht, was jedoch nicht zum gewünschten Erfolg führte.

Während der Durchführung dieser Arbeiten publizierte Nesmeyanov[12] eine Synthese von Aryl-vinyl-iodoniumsalzen, ebenfalls ausgehend von Iodosodichlorid, das er jedoch mit Vinylstannanen umsetzte, so daß auf die weitere Verfolgung des hier vorgeschlagenen Syntheseweges verzichtet wurde.

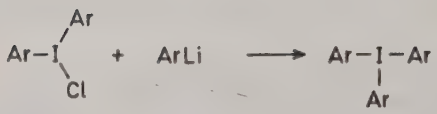
C. Andere Verbindungen des 3-wertigen Iods

Zur Aufklärung des Radikalmechanismus (vgl. S. 38,54) spielen Verbindungen des Typs Ar_2-I-OR und Ar_3I eine wichtige Rolle.

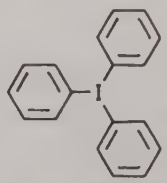
Analog einer Vorschrift von Wittig und Clauß[13] erhält man aus Aryliodosodichlorid oder Diaryliodoniumsalzen und Aryllithium die Triaryliodverbindungen:



oder



Dargestellt wurde das Triphenyliod,



13

das jedoch extrem instabil ist und schon unter -10°C explosionsartig zerfällt.

Durch geeignete Variation der Substituenten an den Phenylgruppen sollte eine Stabilisierung der Verbindungen erreicht werden.

Synthetisiert wurden die Verbindungen 14 - 17, die jedoch alle nur unterhalb Zimmertemperatur stabil sind.

Diphenyl-4-methoxy-phenyliod	14
Di-(4-methylphenyl)-phenyliod	15
Di-(4-methoxyphenyl)-phenyliod	16
Di-(4-tert-butylphenyl)-phenyliod	17

Die Umsetzung von Dimesityliodoniumchlorid 5 mit Mesityllithium führte aufgrund der sterischen Hinderung nicht zur entsprechenden Triaryliodverbindung.

Das bei der Darstellung von Verbindung 4 (vgl. S. 5) als Zwischenprodukt auftretende Di-(4-methoxyphenyl)iodoniumtrifluoracetat kann durch vorsichtiges Abdestillieren der Trifluoressigsäure isoliert werden. Bei anderen Darstellungsmethoden für die Diaryliodoniumsalze führt die Umsetzung der Chloride mit Silberacetat zu dem entsprechenden Iodoniumacetat.

Analog wurde versucht, mit Hilfe verschiedener Thallium-(I)-alkoholate die Iodoniumalkoholate darzustellen, was jedoch nicht zum gewünschten Erfolg führte.

2. Oniumverbindungen mit anderen Heteroatomen

A. Tetraphenylphosphoniumiodid 18

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von D. Chatt[14].

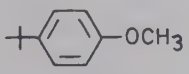
B. Phenyldiazoniumtetrafluoroborat 19

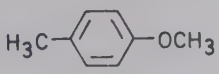
wurde durch Diazotierung von Anilin mit $NaNO_2$/HCl analog einer Vorschrift von M. Bloch[15] erhalten.

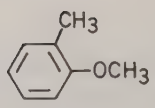
3. Vergleichssubstanzen

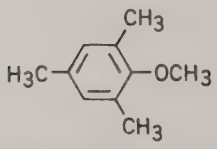
Die quantitative gaschromatographische Auswertung und die Zuordnung bei den Kernresonanzuntersuchungen ist mit Hilfe von Vergleichssubstanzen möglich. Die nicht zur Verfügung stehenden authentischen Proben zu den bei den Umsetzungen der Oniumverbindungen 1 - 19 erwarteten Produkten mußten synthetisiert werden. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Arylalkylether, Iodarene und Biphenyle.

In Abwandlung der Organikumsvorschrift[16] wurden die folgenden Ether durch Methylierung der entsprechenden Phenole mit Dimethylsulfat dargestellt:

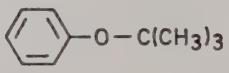
19 

20 

21 

22 

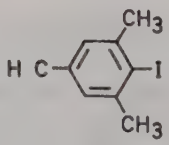
Durch säurekatalysierte Addition von Phenol an Isobuten[17] gelang die Synthese von:

23 

Durch Nitrierung von 4-tert-Butylbenzol[18], Trennung der Isomeren durch Destillation, anschließender Hydrierung zum Amin, gefolgt von einer Sandmeyer-Reaktion gelangt man zum 4-tert-Butyliodbenzol 24.

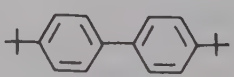
Die thermische Zersetzung von 5 (X = I) liefert das Iodmesitylen 25

24



25

Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Biphenyl mit tert-Butylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt zum Biphenyl 26



26

III. UMSETZUNG DER ONIUMVERBINDUNGEN MIT NUCLEOPHILEN

1. Prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten

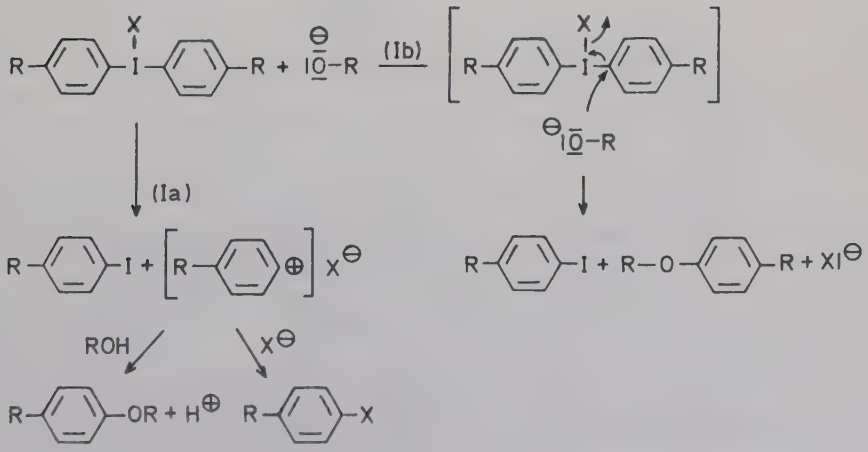
Die prinzipiell möglichen Reaktionsmechanismen der Reaktion von Oniumverbindungen mit Nucleophilen sollen stellvertretend am Beispiel der Umsetzung von Diaryliodoniumsalzen mit Nucleophilen des Typs $^{\ominus}\overline{\underline{I}}\underline{O}$ - R aufgezeigt werden:

I.) Die Reaktion verläuft heterolytisch

gemäß einer nucleophilen Substitution, d.h. es treten keine radikalischen Zwischenstufen auf.
Hier ergeben sich zwei bezüglich der Übergangszustände bzw. Zwischenprodukte unterschiedliche Reaktionswege, von denen der eine monomolekular (Ia) (über ein Arylkation[19a]), der andere bimolekular (Ib) verläuft.

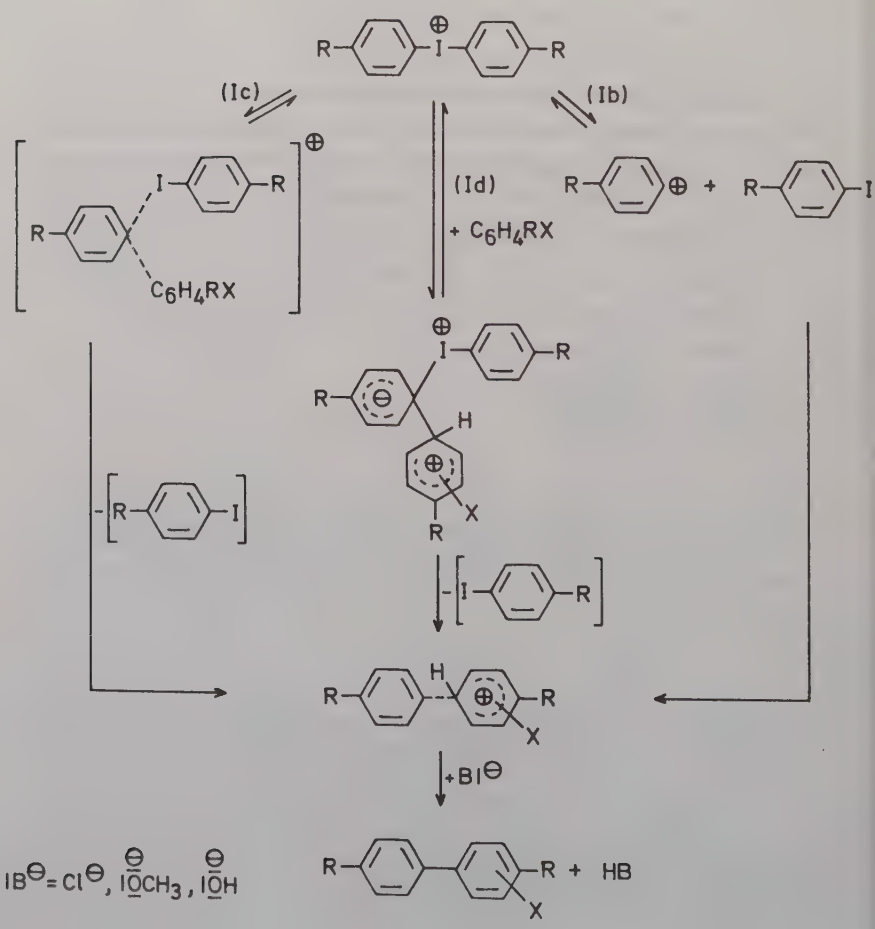
In Reaktionsschema 1 ist jeweils nur der Bruttomechanismus angegeben; über die Einzelschritte wird zunächst noch nichts ausgesagt.

Reaktionsschema 1



Nach beiden Mechanismen müßten die Alkylarylether neben dem Aryliodid die Hauptprodukte der Reaktion bilden. Auch die Bildung von Iodbiarylen würde von diesen Reaktionsmechanismen erklärt. Analog zu einer Arbeit von H. Zollinger[19b] über die Dediazonierung von Aryldiazoniumionen könnte ein S_N2 (Ic) bzw. ein S_{Ar}-Mechanismus (Id) wie folgt formuliert werden:

Reaktionsschema 2



Die heterolytische Reaktion erklärt jedoch nicht die Bildung des unsubstituierten Aromaten (vgl. S. 17) aus dem Diaryliodoniumsalz.

II.) Die Reaktion verläuft homolytisch

Folgender Radikalmechanismus (II 1 a-g) wird von McEven[20] vorgeschlagen. Hier bildet den Start der Radikalreaktion die Homolyse der primär (in Schritt II 1a) gebildeten trikovalenten Iodverbindung. Kettenträger in den Reaktionsschritten (II 1 c-e) ist das Arylradikal, dessen Rekombination mit einem Alkoxy- bzw. Arylradikal zum Kettenabbruch führt:

Reaktionsschema 3

Start

$$ArI_2^{\oplus} + I\bar{O}-CHR_2 \rightleftharpoons Ar_2I-OCHR_2 \rightleftharpoons (Ar_2I^{\bullet}, {}^{\bullet}OCHR_2) \text{ oder } (Ar^{\bullet} + Ar-\dot{I}-OCHR_2)$$

$$\xrightarrow{(II\,1b)} Ar^{\bullet} + Ar-I + {}^{\bullet}\bar{O}-CHR_2$$

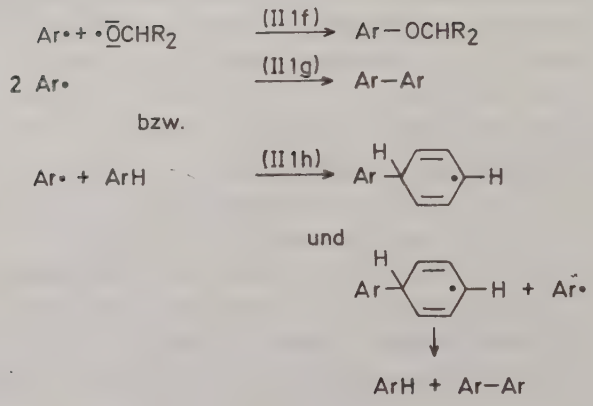
Verlängerung

$$Ar_2I-OCHR_2 + Ar^{\bullet} \xrightarrow{(II\,1c)} ArH + Ar_2I-O\dot{C}R_2$$

$$Ar_2I-O\dot{C}R_2 \xrightarrow{(II\,1d)} Ar_2I^{\bullet} + R_2C=O$$

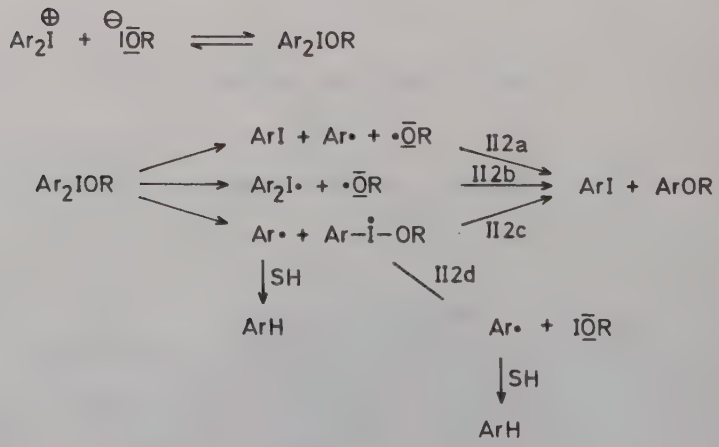
$$Ar_2I^{\bullet} \xrightarrow{(II\,1e)} Ar^{\bullet} + ArI$$

Kettenabbruch



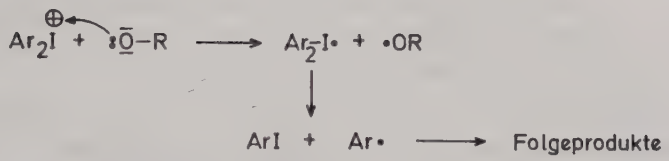
Von I.P. Gragerov[21] wird in Modifikation einer Arbeit von M.C. Caserio[8a] der dort vorgeschlagene Mechanismus auf die Reaktion mit $R\bar{O}I^{\ominus}$ übertragen:

Reaktionsschema 4



Zu den gleichen Ergebnissen kommt man, betrachtet man den ersten Schritt der Reaktion als einen Ein-Elektronenübergang[22].

Reaktionsschema 5

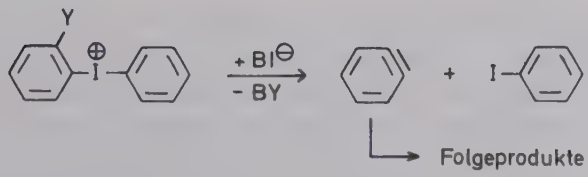


Im Unterschied zu dem in I.) vorgestellten Mechanismus führt hier der spontane Zerfall der trikovalenten Iodverbindung - bzw. der Elektronenübergang vom Nucleophil auf das Iodonium-Kation - direkt zu den Endprodukten.

Nach den Vorstellungen dieser Radikalmechanismen müßte das Hauptprodukt neben dem Iodaryl der aromatische Kohlenwasserstoff sein. Die Ausbeute des durch Rekombination eines Arylradikals mit einem Alkoxyradikal gebildeten Alkylarylethers (Schritt II 1f, bzw. Paarrekombination in den Schritten IIa-c) hängt von der Lebensdauer der Radikale ab und dürfte auf Grund der sicherlich geringen Stabilität von Alkoxyradikalen nicht sehr hoch sein.

III.) Die Reaktion verläuft über das Arin

Als weiterer denkbarer Weg der Reaktion zwischen Nucleophilen und Diaryliodoniumsalzen käme die Reaktion über das Arin als Zwischenstufe in Betracht[23].



Behandelt man die Diaryliodoniumsalze als den Diazoniumsalzen analoge Verbindungen, so kann die (elektrofuge) Austrittsgruppe Y auch ein Proton sein[24] Diese Möglichkeit kann aufgrund von Versuchen von P. Niederer[25] ausgeschlossen werden, der die Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid mit Nucleophilen in Gegenwart von Tetracyclon durchführte und in keinem Fall ein Addukt fand.

Jeder der vorgestellten möglichen Reaktionsmechanismen sollte zu typischen Reaktionsprodukten führen:

1. die heterolytische Reaktion zu den Alkylarylethern, den Iodarenen und evtl. zu den Biarylen,
2. die Radikalreaktion zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen, den Iodarenen und in geringer Ausbeute zu den Alkylarylethern und den Biarylen,

so daß die bei der Umsetzung der Oniumverbindungen erhaltene Produktverteilung erste Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus liefert.

2. Reaktionsführung und Produktanalyse

A. Reaktion von Oniumverbindungen mit Alkoholaten

Zur Umsetzung mit $^{\ominus}\underline{\bar{O}}-CH_3$ wurden die Diaryliodoniumchloride in Methanol gelöst bzw. suspendiert und mit der doppelt äquimolaren Menge Natriumhydroxid bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz des Ausgangsproduktes gerührt.

Die gaschromatographisch ermittelte Produktverteilung ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Identifizierung der Produkte wurde mittels GC-MS und Vergleichssubstanzen vorgenommen. Die angegebenen Ausbeuten sind Molausbeuten.

Tabelle 1: Reaktion von $\left[A - I - B\right]^{\oplus}Cl^{\ominus}$ mit $^{\ominus}\overline{O} - CH_3$

	A = B Phenyl	A = B 4-tert-Butylphenyl	A = B p-Tolyl[+)] I^-	A = B p-Tolyl[+)] Cl^-	A = o-Tolyl B = p-Tolyl	A = Phenyl B = p-Tolyl	A = Phenyl B = o-Tolyl	A = Phenyl B = Mesityl	A = B Mesitylen	A = Phenyl B = 4-tert-Butylphenyl
Arom.KW	A 27	39	15	12	9	A 5	A 5	A 8	21	A 9
	B					B 5 10	B 5 10	B 10 18		B 12 21
Iodaryl	A 93	95	109[++]	98	A 26	A 20	A 54	A 36	81	A 20
	B				B 65 91	B 80 100	B 46 100	B 56 92		B 70 90
Aryl-alkyl-ether	A 56	47	68	63	A 63	A 58	A 29	A 43	48	A 56
	B				B 17 80	B 14 72	B 44 73	B 30 73		B 15 73

Daneben entstanden die Chloraryle zu ∿ 5 % und Biphenyle in Ausbeuten zwischen 2 % und 5 %.

[+)] I^-: Gegenion I^-; Cl^-: Gegenion Cl^-

[++)] Hierin ist das durch den Angriff des I^- gebildete Iodaryl enthalten.

Ebenfalls bei Raumtemperatur wurde das Diphenyliodoniumchlorid 1 völlig analog mit $^{\ominus}\underline{\bar{O}}-C_2H_5$ in Ethanol, $^{\ominus}\underline{\bar{O}}-CH(CH_3)_2$ in Isopropanol und $^{\ominus}\underline{\bar{O}}-C(CH_3)_3$ in tert-Butanol umgesetzt. Die Produkte und ihre Molausbeuten sind in Tabelle 2 angegeben.

Wie bei der Umsetzung des Iodoniumsalzes 1 mit Natrium-tert-butylat in tert-Butanol gezeigt werden konnte, ist es für die Produktverteilung unerheblich, ob direkt das Alkoholat in die Reaktion eingesetzt wird, oder ob dieses erst im Verlauf der Reaktion durch das Gleichgewicht

$$R\text{-}OH + {}^{\ominus}\underline{\bar{O}}H \rightleftharpoons {}^{\ominus}\underline{\bar{O}}R + H_2O$$

gebildet wird.

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 mitaufgenommen die bereits vorliegenden Arbeiten von P. Niederer[25], der die Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid in Aceton durch Zugabe von methanolischer NaOH durchführte (+) und eine Publikation von J.J. Lubinkoswki[20a], die kurz nach Beginn dieser Arbeiten erschien. Die Autoren setzten in Ethanol gelöstes Phenyl-p-tolyliodoniumfluoroborat mit Natriumethylat bei 71°C mit (++) und ohne Zusatz von Radikalfängern um (+++).

Tabelle 2: Umsetzung von $\phi_2 I^{\oplus} Cl^{\ominus}$ mit $^{\ominus}\bar{O}$ - R

$^{\ominus}\bar{O}$-R	Alkylaryl-äther (%)	Arom. KW	Iodaryl
O-CH_3	56 (6^{+})	27 (82^{+})	93 (52^{+})
O-C_2H_5	37 (77^{++}) (12^{+++})	59 (10^{++}) (70^{+++})	96 (93^{++}) (103^{+++})
O - CH(CH_3)(CH_3)	41	~ 15	99
O-$C(CH_3)_3$	72	2	86

Daneben entstanden jeweils Spuren von Chlorbenzol und Biphenyl.

$^{+}$ von P. Niederer[25], bei der Reaktion in Aceton erhaltene Produktverteilung

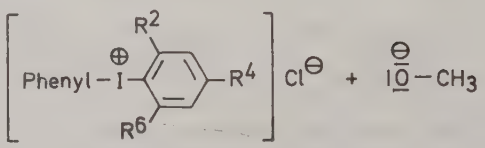
Ausbeuten bei der Umsetzung von $\phi_2 ICl$ mit $I\bar{O}C_2H_5$ in Ethanol bei 71°C[20a]

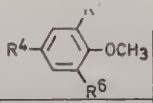
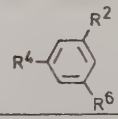
$^{++}$ In Gegenwart von Radikalfängern[20a]

$^{+++}$ Ohne Zusatz von Radikalfängern[20a]

Tabelle 3 macht den Einfluß von Alkylsubstituenten auf den Angriff des Nucleophils deutlich.

Tabelle 3



R^2	R^4	R^6	Anisol		Benzol	
H	H	H	Σ 56 %		14 %	14 %
CH_3	H	H	29 %	44 %	5 %	5 %
CH_3	CH_3	CH_3	43 %	30 %	8 %	10 %
H	CH_3	H	58 %	14 %	5 %	5 %
H	$C(CH_3)_3$	H	57 %	15 %	9 %	12 %

Eine Abhängigkeit der Produktausbeuten vom jeweiligen Anion der Iodoniumverbindung konnte nicht festgestellt werden. Der Einfluß beschränkt sich im wesentlichen auf die Löslichkeit und damit auf die Dauer der Reaktion.

Die Reaktion von Tetraphenylphosphoniumiodid 18 mit $^{\ominus}\underline{\underline{IO}} - CH_3$ in Methanol führt unter gleichen Bedingungen lediglich zur Bildung von Benzol und in geringer Ausbeute zu Biphenyl, daneben wird als Hauptprodukt das Triphenylphosphinoxid gebildet.

B. Umsetzung von Diaryliodoniumchloriden mit $^{\ominus}\bar{O}\,\bar{}\,O\!-\!H$ (und $O_2^{\ominus}$)

Verwendet man als Nucleophil bei der Umsetzung der Diaryliodoniumsalze das tert-Butylperoxylat - bzw. das Superoxidanion -, so erwartet man als Reaktionsprodukt gemäß der in III.1 formulierten nucleophilen aromatischen Substitution das aromatische Peroxid A,

$$Ar_2I^{\oplus}Cl^{\ominus} + Me - O - OR \longrightarrow MeCl + ArI + Ar - O - OR$$

Me = Na, Ba, K R = H, t-Bu A

das jedoch nicht existenzfähig sein sollte, sondern in einer sekundären Reaktion über Radikale mit dem Lösungsmittel Phenol und ROH ergeben müßte.

$$Ar - O - OR \xrightarrow{SH} ArOH + ROH$$

Bei direkter radikalischer Reaktionsweise müßte auch hier das Aren als Hauptprodukt gebildet werden.

Zur Durchführung der Reaktionen wurden die Iodoniumverbindungen in absolutem Lösungsmittel suspendiert und bei Raumtemperatur mit dem doppelten Äquivalent des Peroxylats versetzt.

Die gaschromatographisch ermittelte Produktverteilung der Reaktionen von Diphenyliodoniumchlorid mit unterschiedlichen Salzen des tert-Butylhydroperoxids in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Diphenyliodoniumchlorid + MeOO ⟶

	Lösungsmittel	Radikalfänger 0.02 molar	Me OO+	Ausbeute Phenol (Mol %)	Iodbenzol	andere Produkte
1)	THF	-	Na	∿ 40 %	∿ 95 %	nicht best.
2)	THF	NDMA+)	"	46 %	97 %	Ø-o+ Spuren
3)	Aceton	-	"	∿ 20 %	92 %	nicht best.
4)	Aceton	-	Ba	18 %	90 %	"
5)	Aceton	DPE+)	"	20 %	∿ 90 %	"
6)	Ether	-	Na	32 %	94 %	20 % Benzol
7)	"	DPE	"	37 %	93 %	5 % "
8)	"	NDMA	"	44 %	94 %	nicht best.
9)	"	NDMA (0,2 molar)	"	34 %	91 %	"
10)	"	DPE	Ba	10 %	∿ 30 %	Umsetzung unvol.
11)	Thiophenol	-	Ba 50/50 Na	5 %	nicht best.	Hauptprodukt Ø-S-S-Ø
12)	Methanol	NDMA	Na	33 %	89 %	14 % Anisol
13)	tert-Butanol	"	"	23 %	91 %	42 % Ether
14)	CH_3CN	-	Ba	-	nicht best.	
15)	Benzol	NDMA	Na	33 %	88 %	7 % Biphenyl

+) NDMA = N-Nitrosodimethylanilin; DPE = Diphenylethen

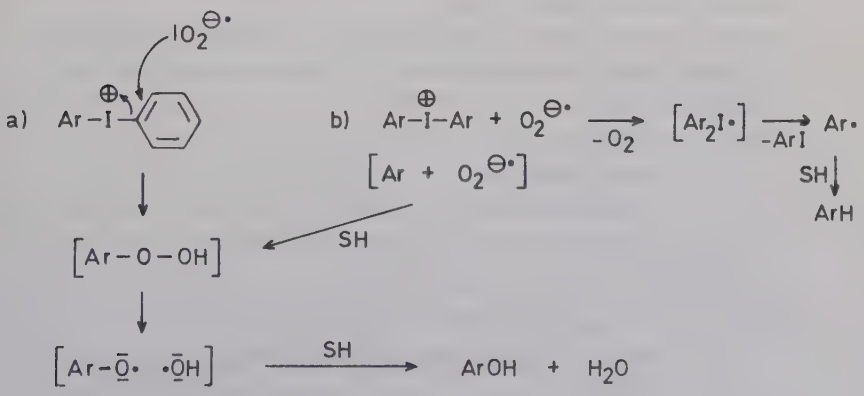
Die höchsten Ausbeuten an Phenol wurden bei der Umsetzung des Diphenyliodoniumchlorids in THF mit dem Natriumsalz des tert-Butylhydroperoxids in Gegenwart von N-Nitrosodimethylanilin als Radikalfänger (0.02 mol) erreicht (vgl. Tab. 4). Die Reaktion von Di(4-methoxyphenyl)iodoniumchlorid und -trifluoracetat 4 führte unter diesen Bedingungen unabhängig vom Anion lediglich zu 12 % 4-Methoxyphenol und quantitativ zu 4-Iodanisol.

Verwendet man als Nucleophil anstelle des tert-Butylperoxylats Kaliumsuperoxid (KO_2), so kann auf den in Reaktionsschema 6 allgemein dargestellten Reaktionswegen ebenfalls Phenol gebildet werden.

Reagiert $O_2^{\ominus\bullet}$ als Nucleophil im Sinne einer nucleophilen Substitution am Aromaten (Reaktionsweg a), so bildet sich primär das Hydroperoxid, das in der Folgereaktion (über das Phenoxy-Radikal) zum Phenol führt.

Wirkt jedoch das Superoxidanion als Reduktionsmittel (unter Genese von Sauerstoff), so sollte (Reaktionsweg b) das Hauptprodukt der Reaktion wiederum der aromatische Kohlenwasserstoff sein.

Reaktionsschema 6



Wird das Iodoniumsalz in absolutem Lösungsmittel suspendiert und mit einem Überschuß fein zerriebenem KO_2 unter Stickstoff als Schutzgas versetzt, so werden bei der Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid 1 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel folgende Produkte gebildet:

Tabelle 5

Lösungsmittel	Ausbeute Phenol	Iodbenzol	andere
Benzol	70 %	87 %	8 % Biphenyl
THF	40 %	85 %	nicht best.

Eine Erhöhung der Phenolausbeuten versprach die Umsetzung der Iodoniumverbindung mit KO_2 in Gegenwart von [18]-Krone-[6]-Ether, der die Löslichkeit des KO_2 in Benzol erhöht[26]. Leider reagiert unter diesen Bedingungen das KO_2 jedoch bevorzugt mit dem Kronenether, so daß hier nur in 12 %iger Ausbeute Phenol erhalten werden konnte.

Die Reaktion in Benzol wurde auf substituierte Diaryliodoniumsalze übertragen.

a) Die Umsetzung von Di-(4-methoxyphenyl)iodoniumchlorid, -iodid und -trifluoracetat 4 führte unabhängig vom Anion zu:

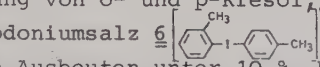
4-Iodanisol	100 %
4-Methoxyphenol	5-7 %
Methoxybiphenyl	∿ 20 %

Daneben werden noch weitere Iod-, Methoxy- und Hydroxy-substituierte Biphenyle gebildet.

b) Läßt man das gemischte 4-(methoxyphenyl)-phenyliodoniumchlorid 7 mit KO_2 in Benzol reagieren, bilden sich folgende Produkte:

4-Iodanisol	79 %
Iodbenzol	21 %
Phenol- und Methoxyphenol	Spuren
Methoxybiphenyl	13 %
Iod-methoxy-hydroxybenzol	∿ 5 %

Biphenyl und Iodbiphenyl in Spuren neben weiteren Biphenylen w.o.

c) Die Darstellung von o- und p-Kresol ausgehend von dem gemischten Iodoniumsalz  gelang nur in Ausbeuten unter 10 %. Daneben entstand ein Isomerengemisch von 2- und 4-Iodtoluol in 98 % Gesamtausbeute und weitere nicht identifizierte Produkte.

3. Interpretation der Produktanalysen

Die Umsetzung der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen führt in jedem Fall nahezu quantitativ zum entsprechenden Aryliodid. Daneben werden die Alkylarylether bzw. bei der Umsetzung mit $+O\bar{O}I^{\ominus}$ und KO_2 die Phenole - als Spaltprodukte der primär gebildeten Peroxide - neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Biphenylen in je nach Reaktionsbedingungen wechselnden Ausbeuten gebildet.

Die bei der Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Alkoholaten beträchtlichen Ausbeuten an Alkylarylethern lassen darauf schließen, daß bei dieser Reaktionsführung ein nucleophiler Mechanismus für deren Bildung hauptverantwortlich ist. Die Ausbeuten variieren jedoch je nach Art der verwendeten Base und des verwendeten Lösungsmittels (vgl. Tab. 2) bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen.

Die Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid führt bei der Reaktion mit Alkoholaten in der Reihe Ethylat, Isopropylat, Methylat und tert-Butylat zu steigenden Ausbeuten am entsprechenden Alkylarylether.

Dies wäre mit der dem induktiven (+I) Effekt gleichge-

richteten Wirkung der Hyperkonjugation zu erklären, da nach neueren Ansichten[27] die C-C-Hyperkonjugation größer oder zumindest gleich der C-H-Hyperkonjugation anzunehmen ist. Letztere nimmt außerdem dann stark ab, wenn in der Methylgruppe einzelne H-Atome durch andere Reste ersetzt werden. So liegt also die Nucleophilie des Methylats und damit die Ausbeute an Anisol auf Grund der reinen C-H-Hyperkonjugation in diesem Anion unterhalb der des tert-Butylats mit reiner C-C-Hyperkonjugation, aber deutlich über der derjenigen Anionen, in denen ein gemischter Einfluß an C-C- und C-H-Hyperkonjugation berücksichtigt werden muß.

Neben dem nucleophilen Mechanismus dürfte jedoch ein für die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Biphenylverbindungen und eines Teils der Iodaryle ursächlicher Radikalmechanismus vorliegen. Das Zusammenwirken beider Mechanismen wird am deutlichsten daran, daß in allen Fällen bei Abnahme der Ausbeute an Alkylarylethern die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen zunimmt, sowie an den Versuchen, bei denen durch Zusatz von Radikalfängern eine deutliche Zunahme der Menge an Arylalkylethern (Tab. 2) bzw. an Phenol (Tab. 4) erzielt wird.

Außer der Basizität des Nucleophils sind für die Ausbeute an Alkylarylethern bzw. Phenolen die Substituenten der Diaryliodoniumsalze von Bedeutung.

Am deutlichsten wird der Einfluß der Substituenten in der Reihe der Diaryliodoniumsalze, in denen nur ein Arylrest substituiert ist (Tab. 3):

Bezogen auf einen Phenylring des völlig unsubstituierten Diphenyliodoniumchlorids (1) (= 50 % der Gesamtausbeute an Anisol) steigt die Ausbeute an Anisol bei para-Substitution des zweiten Arylrestes mit schiebenden Gruppen (+M-Effekt) (Verbdg. 10, 12) auf das Doppelte an, im selben Maße fällt die Bildung des Reaktionsproduktes mit dem Nucleophil an dem substituierten Arylrest auf die Hälfte ab.

Die einfache ortho-Substitution am zweiten Arylrest (Verbdg. 11) ändert an der Reaktivität des unsubstituierten Phenylrestes nichts, erhöht jedoch die Reaktivität des substituierten Ringes in Bezug auf das Nucleophil um den Faktor 1.5, was in Einklang mit den Beobachtungen von G.A. Olah[28] mit einer erleichterten Ablösung des Iods aus dem ortho-substituierten Arylrest des Diaryliodoniumchlorids zu erklären wäre.

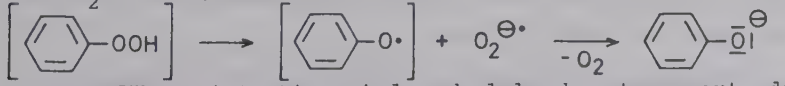
Substituiert man jedoch beide ortho-Positionen im zweiten Arylrest (Verbdg. 8), so erhöht sich die Reaktivität dieses Restes auf Grund des sterisch gehinderten Angriffs der Base nicht, sondern die Ausbeute an Anisol erhöht sich um den Faktor 1.5.

Die sich durch die Substitution kaum ändernde Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen spricht wiederum dafür, daß diese nach einem anderen Reaktionsmechanismus gebildet werden.

Die oben beschriebenen Substituenteneffekte lassen sich direkt auf die an beiden Arylgruppen substituierten Diaryliodoniumsalze 1 bis 6 übertragen (Tab. 1).

So sinkt die Ausbeute an Alkylarylether stetig von Verbindung 6 (1 ortho- und 1 para-ständige Methylgruppe: 80 %) über Verbindung 2 (2 para-Methylgruppen: 72 %) auf 48 % bei Iodoniumsalz 5 (Dimesityl) und 47 % bei Verbindung 3 (2 para-tert-Butylgruppen). Im selben Maße, wie die Bildung von Alkylarylethern zurückgeht, steigt auch hier die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Bildung von maximal 46 % Phenol bei der Umsetzung mit Salzen des tert-Butylhydroperoxids (Tab. 4) kann durch die Verwendung von $O_2^{\ominus}$ als Nucleophil auf 70 % gesteigert werden (Tab. 5), was sicherlich auf die reduktive Wirkung des KO_2 in folgendem Reaktionsschritt (vgl. S. 21 und 24)



zurückzuführen ist. Dies wird auch dadurch untermauert, daß hier die Ausbeute an Phenol im weniger protischen Benzol

höher ist als in Tetrahydrofuran. Dies steht im Gegensatz zur Umsetzung mit tert-Butylhydroperoxid. Dort werden in THF höhere Phenolausbeuten erhalten, da Radikale aus THF leichter Wasserstoff abstrahieren können. Außerdem konnte der bei der Reaktion mit KO_2 in Benzol gebildete Sauerstoff massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

4. Nachweis des Radikalmechanismus

Die Frage nach den der Reaktion der Oniumverbindungen mit Nucleophilen zugrunde liegenden - und in Abschnitt III.1 dargestellten - Reaktionsmechanismen konnte durch die Produktanalyse nicht endgültig entschieden werden. Außerdem mußte geklärt werden, nach welchem Mechanismus die Radikalreaktion abläuft. Dazu wurden weitere Nachweise der intermediär auftretenden Radikale gesucht.

Zum einen sollten hierzu die noch folgenden Untersuchungen einer anderen Reaktionsführung (Oniumverbindung $+e^{\ominus}$ durch Umsetzung mit Kaliummetall S. 68) und die photochemische Homolyse der Diaryliodoniumsalze (S. 57) mit genauer Produktanalyse dienen, zum anderen bietet sich der direkte Nachweis mittels CIDNP an.

4.1. Zur Theorie der CIDNP-Methode

Zunächst soll das heute akzeptierte Radikalpaarmodell[29] der CIDNP kurz skizziert werden.

Die Grundvorstellung dieser Theorie ist die Bildung eines Radikalpaares $\left[A\cdot\cdot B\right]$, z.B. bei der Homolyse eines diamagnetischen Moleküls A-B.

Betrachten wir zunächst als einfachsten Fall ein Paar $\left[R_3C\cdot\cdot C\begin{smallmatrix}R\\R\\H\end{smallmatrix}\right]$, in dem nur ein Radikalpartner ein H-Atom mit

dem Kernspin $m_H = \pm 1/2$ trägt, mit dem das Elektron koppelt. Die magnetischen Spinmomente der Radikalelektronen präzedieren mit den Lamorfrequenzen "ω" im magnetischen Feld.

Die Rotationsfrequenz in dem Radikal, in dem keine Kopplung mit einem Proton vorliegt, ist proportional zur angelegten Feldstärke "H_o" und dem Landé-Faktor "g_1" gemäß Gleichung (1),

$$\omega = h^{-1} \cdot \beta \cdot g_1 \cdot H_o \qquad (1)$$

in der "β" das Bohr'sche Magneton und "h" das Planck'sche Wirkungsquantum bedeuten.

Im zweiten Radikal des Paares stehen Elektron und Kern in einer Wechselwirkung, deren Größe sich durch die Kopplungskonstante "a" ausdrückt. Hier ergibt sich für die Lamorpräzession des magnetischen Spinmoments

$$\omega = h^{-1} \cdot \beta \cdot g_2 \, (H_o + a \cdot m_H) \text{ mit } m_H = \pm 1/2 \qquad (2)$$

Ist nun das Radikalpaar aus dem Singulettzustand eines Moleküls entstanden, so liegt es aufgrund der Regel zur Erhaltung der Multiplizität im S_o-Zustand vor. Dieser ist im äußeren Feld dadurch charakterisiert, daß beide Elektronenspins bezüglich ihrer x,y,z-Komponente antiparallel stehen und ohne Phasendifferenz präzedieren.

Haben nun die beiden Radikale 1 und 2 <u>unterschiedliche</u> g-Faktoren, so geht dieser Zustand phasengleicher Rotation aufgrund der Differenz in den Lamorfrequenzen der beiden Radikale nach einiger Zeit verloren. Man erhält einen gemischten Zustand, der sich aus Singulett(S_o)- und Triplett (T_o)-anteilen zusammensetzt. (T_o: Phasendifferenz 180^o, z-Komponenten antiparallel, nicht dagegen x- und y-Komponenten).

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt unter der Voraussetzung einer positiven Kopplung ($a > o$) für die Differenz

der Lamorfrequenzen der Radikale 1 und 2 Gleichung (3).

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = h^{-1} \cdot \beta \left[\Delta g H_o + g_2 \cdot a \cdot m_H \right] \qquad (3)$$

Daraus ergibt sich, daß das magnetische Moment des Elektronenspins in dem Radikal mit $m_H = -1/2$ weniger schnell aus der Phase läuft als in dem Radikal mit $m_H = +1/2$. Nach einer gewissen Zeit besitzen demnach Radikalpaare mit $m_H = +1/2$ mehr Triplett-Charakter als solche mit $m_H = -1/2$. Da Radikalpaare normalerweise nur aus einem Singulett-Zustand rekombinieren, werden bevorzugt solche mit Kernspin $m_H = -1/2$ Rekombinationsprodukte bilden. In diesen findet man also unmittelbar nach der Rekombination nicht mehr die Boltzmann-Verteilung zwischen $m_H = +1/2$ und $m_H = -1/2$, sondern der energetisch ungünstigere Zustand ($m_H = -1/2$) ist "überbevölkert", was eine Emission der entsprechenden NMR-Frequenz zur Folge hat.

Bei einem Zerfall des diamagnetischen Moleküls A-B vom Triplett-Zustand aus (z.B. bei Belichtung) kehren sich logischerweise die Verhältnisse um, und man erhält verstärkte Absorption, ebenso für $a < o$.

Haben beide Radikale des Paares $\left[A \cdot\cdot B \right]$ gleiche g-Faktoren und koppelt der Elektronenspin eines jeden Radikals mit nur einem H-Atom, so wird der Unterschied in der Lamorfrequenz durch Gleichung (4) wiedergegeben.

$$\omega_A - \omega_B = h^{-1} \cdot g \cdot \beta \cdot (a_A \cdot m_A - a_B \cdot m_B) \qquad (4)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß sich ein Unterschied der Lamorfrequenzen nur ergibt, wenn $m_A = -m_B$ ist, vorausgesetzt, daß a_A und a_B gleiche Vorzeichen besitzen und dem Betrag nach gleich sind.

Alle Radikalpaare mit $m_A = m_B$ bleiben also im S_o-Zustand und rekombinieren daher bevorzugt. Die Kernspinniveaus mit $m_A + m_B \neq O$ sind im Rekombinationsprodukt somit "bevölkert", wogegen die Radikalpaare mit $m_A + m_B = O$ aufgrund der un-

terschiedlichen Lamorfrequenzen in den Triplett-Zustand übergehen, also normalerweise nicht rekombinieren. Im Rekombinationsprodukt sind demnach die Kernspinniveaus mit $m_A + m_B = 0$ entleert. Bei der Wiederherstellung der Boltzmannbesetzung aller Kernspinniveaus beobachtet man im NMR-Spektrum in Richtung auf höheres Feld zunächst verstärkte Absorption und dann Emission (A/E). Beim Zerfall vom Triplettzustand aus verkehren sich auch hier die Verhältnisse, und man erhält bei zunehmendem Feld zunächst Emission und dann Absorption.

Kaptein[30] hat den Einfluß der Parameter, die diesen einfachen Modellen zugrunde liegen, in zwei Regeln zusammengefaßt, die eine qualitative Voraussage des CIDNP-Effektes zulassen.

Für die Energiepolarisation ($\Delta g \neq 0$, Kopplung des Elektronenspins mit nur einem Kern) gilt:

$$\Gamma_{ne} = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a$$

+: A ≡ verstärkte Absorption
-: E ≡ Emission

Für den Multipletteffekt ($\Delta g = 0$, Kopplung der Elektronenspins mit zwei Kernen) gilt:

$$\Gamma_{m} = \mu \cdot \varepsilon \cdot a_i \cdot a_j \cdot J_{ij} \cdot \sigma_{ij}$$

+: E/A
-: A/E

Δg : Differenz der g-Faktoren der Radikalelektronen
$a_{i,j}$: Hyperfeinkopplungskonstanten der jeweiligen Kerne
J_{ij}: Kernspin-Kernspin-Kopplung
Γ : gibt Auskunft über das Vorzeichen des im NMR-Spektrums zu erwartenden Signals

Für die Parameter μ, ε und σ_{ij} gelten folgende Festlegungen:

μ
+ wenn das Radikalpaar im Triplett-Zustand gebildet wurde
- wenn das Radikalpaar im S_o-Zustand gebildet wurde

ε
+ für Rekombinations- bzw. Disproportionierungsprodukte
- für Escape-Produkte

σ_{ij} + wenn die Kerne i und j zum selben Radikal gehören
- wenn die Kerne i und j zu verschiedenen Radikalen gehören

4.2. Anwendung der CIDNP-Methode auf das Problem der Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen

Es besteht also die Möglichkeit, die Reaktion der Iodoniumsalze direkt im NMR-Spektrometer durchzuführen und während der Reaktion das Spektrum in möglichst rascher Reihenfolge wiederholt aufzunehmen. Die Methode sollte die Möglichkeit geben, über den beobachteten Effekt Rückschlüsse darauf zu ziehen,

1. ob der Vorläufer des gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffs ein Arylradikal ist,
2. ob das entstandene Iodaryl eine radikalische Vorstufe hat, die nicht das Arylradikal ist.

Beobachtet man für beide Reaktionsprodukte CIDNP-Signale, die diese Aussagen zulassen, so ist nach den weiter unten beschriebenen Mechanismen ein Radikal des zweifach koordinierten Iods als bewiesen zu betrachten.

Die Hauptschwierigkeit bei der Durchführung von CIDNP-Messungen bei der Reaktion der Diaryliodoniumsalze liegt in der Zugabe der Base. Bei der herkömmlichen Methodik[3] wurde eine Suspension bzw. Lösung der Iodoniumsalze in Aceton/Methanol im NMR-Gerät mit Hilfe einer Spritze mit 10 Tropfen einer mit Natriumhydroxid gesättigten methanolischen Lösung versetzt und das Spektrum (c.w. = continuous wave) nach den zu erwartenden Rekombinations- und Escape-Produkten abgefahren. Bei den so aufgenommenen Spektren ist eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr schwer zu erreichen, da Basen- und Iodoniumsalzlösung nicht reproduzierbar gemischt werden können.

Aus diesem Grund wurde ein durchbohrter Insert für ein Puls-NMR-Gerät (Bruker WH90, siehe auch experimenteller

Teil, S. 97) verwendet, in dem Messungen mit externem Lock möglich waren, und an den direkt eine Mischzelle (y-Mischer) angeschlossen werden konnte. So war es möglich, die Iodoniumsalzlösung und die Base getrennt bis in den Magneten des NMR-Gerätes zu führen und sie dort in definierten Mengen zu mischen. Auf eine Rotation des Probenröhrchens während der Messung mußte auf Grund von Dichtigkeitsproblemen verzichtet werden, was jedoch die Auflösung nicht wesentlich verschlechterte.

Bevor nun die prinzipiell denkbaren Reaktionsweisen der Iodoniumverbindungen und die die Polarisation bestimmenden Radikalpaare genauer beschrieben werden, seien zunächst die durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse vorgestellt:
Um die äußeren Bedingungen festzulegen, bei denen überhaupt CIDNP-Effekte auftreten können, wie Konzentration und Mengenverhältnis der zu mischenden Reaktionskomponenten, wurde als Modellsubstanz das Phenyldiazoniumtetrafluoroborat 19 untersucht. Von dessen Zersetzung mit $NaOH/CH_3OH$ war schon CIDNP bekannt[31]. Außerdem hat man im Gegensatz zum im c.w.-Verfahren aufgenommenen Spektrum die Dauer einer Aufnahme des gepulsten Spektrums experimentell so festzulegen, daß nicht mittels Addition von zu vielen Scans die Emission und nachfolgende Absorption sich gerade herausmitteln, oder gar die Absorption überwiegt und so ein CIDNP-Effekt nicht beobachtet werden kann, obwohl er auftritt. Zu wenige Scans führen bei geringen Verstärkungsfaktoren zum selben Erscheinungsbild, da dann die Emission bzw. Absorption nicht deutlich aus dem Grundrauschen hervortritt.

Mittels CIDNP untersucht wurden die Reaktionen folgender Oniumverbindungen mit $^{\ominus}\bar{O}\text{-}CH_3$:

a) Diphenyliodoniumchlorid 1
b) Mesityl-phenyl-iodoniumchlorid 8
c) Di-(4-tert-butyl-phenyl)-iodoniumchlorid 3
d) Di-(4-methyl-phenyl)-iodoniumchlorid 2

e) 4-Methylphenyl-phenyl-iodoniumchlorid 12

f) Tetraphenylphosphoniumchlorid 18

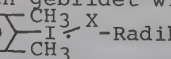
Bei Anwendung der Pulstechnik wurden diese Verbindungen in Methanol/Aceton (1:3) gelöst und im Verhältnis 5:1 mit 1-molarer methanolischer NaOH gemischt. Zur Untersuchung im c.w.-Verfahren versetzte man eine Suspension der Verbindungen in Aceton mit 10 Tropfen einer mit Natriumhydroxid gesättigten Methanollösung. Das Lösungsmittel Aceton wurde gewählt, da in diesem Medium ein weitgehender radikalischer Ablauf der Reaktion auf Grund der Produktverteilung (vgl. S. 19) angenommen werden konnte.

Hier ergeben sich allerdings Probleme wegen der Reaktion von Aceton mit der Base.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 3, 17 und 18 dargestellt. (Die hier nicht abgebildeten CIDNP-Spektren finden sich im experimentellen Teil, S. 101).

Folgende Effekte waren zu beobachten:

a) Nach Zugabe der Base zeigt das NMR-Spektrum bei der Umsetzung von 1 ein deutliches Benzolemissionssignal (Abb. 1). Der bei niedrigerem Feld erscheinende Teil des Iodbenzolmultipletts wird in Emission, der bei höherem Feld in verstärkter Absorption beobachtet. Dieser Effekt ist jedoch nicht sehr deutlich, was seine Ursache in der geringen Iodbenzolkonzentration (verursacht durch die Löslichkeit des Iodoniumsalzes) als auch in der Struktur des Iodbenzolspektrums haben kann.

b) Daher wurde die Konzentration des Iodoniumsalzes durch gezielte Synthese der wesentlich besser löslichen Verbindung 8 erhöht. Bei der Reaktion von 8 sind im Aromatenbereich dieselben CIDNP-Effekte wie bei a) zu erwarten, da neben Iodbenzol und Benzol hier Iodmesitylen und Mesitylen gebildet wird. In deren Radikalvorläufern (dem  -Radikal und dem Mesitylradikal) ist die Kopplung des freien Elektrons mit den aromatischen Protonen gering, und so dürfte eine Polarisation dieser Protonen kaum zu beobachten sein.

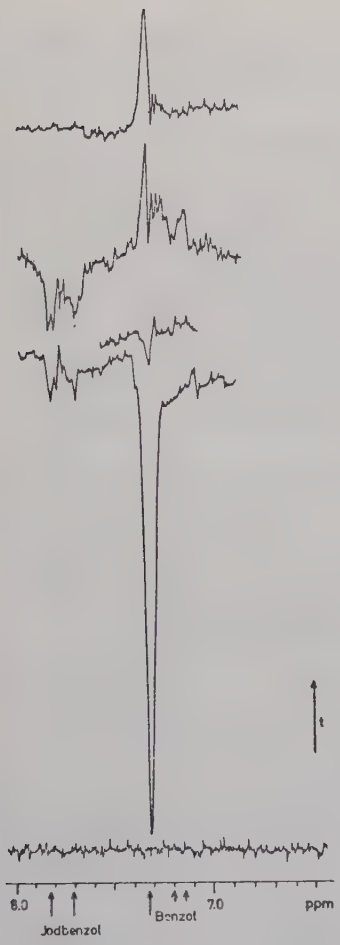


Abb. 1: $\emptyset_2ICl$ in Aceton + NaOH in CH_3OH (σ_{ppm} bezogen auf TMS)

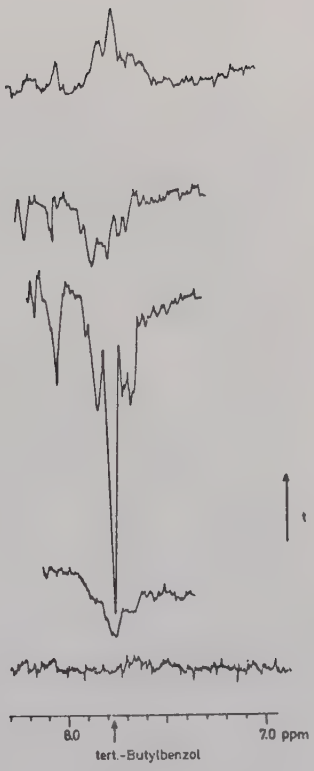


Abb. 2: Di-(4-tertbutyl-phenyl) iodoniumchlorid in Aceton + NaOH in CH_3OH (σ_{ppm} bezogen auf TMS)

Der bei a) beschriebene CIDNP-Effekt trat auch auf, war jedoch für das Iodbenzol wesentlich schwächer, da die Umsetzung hauptsächlich zum entsprechenden Iodmesitylen führt (vgl. Tab. 1). Deshalb wurden im folgenden gut lösliche und in p-Stellung substituierte symmetrische

Diaryliodoniumsalze untersucht, bei denen das NMR-Spektrum der entsprechenden Iodarylverbindung ein einfaches A_2B_2-System ergibt.

c) Die NMR-Spektren während der Umsetzung von 3 (Abb. 2) zeigen nach Zugabe der Base die Signale der aromatischen Protonen des tert-Butylbenzols in Emission. Daneben treten die Signale der zum Iod o-ständigen Protonen[32] des 4-tert-Butyliodbenzols ebenfalls in Emission auf, die Signale der m-Protonen werden hier unglücklicherweise vom Signal des tert-Butylbenzols überdeckt, so daß auch hier nicht eindeutig gezeigt werden konnte, wie diese Protonen im Iodaromaten bzw. seinem radikalsichen Vorläufer polarisiert waren.

d) Aus diesem Grund wurde noch das Iodoniumchlorid 2 umgesetzt, da das NMR-Spektrum des Toluols ein relativ schwach verbreitertes Singulett im Aromatenbereich besitzt, und dieses das A_2B_2-System des zu erwartenden p-Iodtoluols nicht überdecken sollte (Abb. 3).

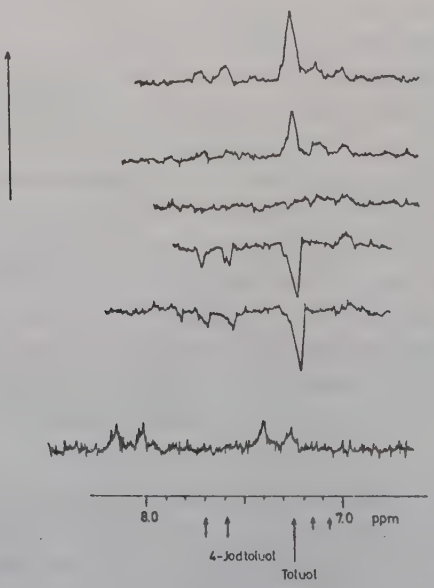


Abb. 3: $\left(CH_3-\bigcirc-\right)_2ICl$ in Aceton + NaOH in CH_3OH (σ_{ppm} bezogen auf TMS)

Wie in den anderen Fällen erhält man während der Reaktion für den aromatischen Kohlenwasserstoff im NMR-Spektrum ein Emissionssignal. Die für den Iodaromaten beobachteten CIDNP-Effekte zeigen, daß die Signale der Protonen in o-Stellung zum Iod in Emission, die in p-Stellung in verstärkter Absorption auftreten.

e) Um zeigen zu können, ob der I-C-Bindungsbruch, der letztlich zum Aren und Iodaren führt, an beiden I-C-Bindungen erfolgt, wurde die Reaktion des Phenyl-(4-methylphenyl)iodoniumchlorids 12 im NMR-Spektrometer verfolgt. Sowohl das entstehende Benzol als auch das Toluol werden in Emission beobachtet. Die CIDNP-Signale der entsprechenden Iodaromaten werden teilweise von den Aromatensignalen verdeckt und sind außerdem zu schwach, um eine sichere Deutung zuzulassen.

f) Bei der Reaktion von 18 mit Natriumhydroxid in Methanol konnten keine CIDNP-Effekte beobachtet werden.
Die Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid mit NaOO⁻ in THF wurde ebenfalls im NMR-Spektrometer durchgeführt und verfolgt. Die Reaktion verläuft jedoch, da beide Reaktionspartner in THF nur wenig löslich sind, zu langsam, als daß sich die für die CIDNP notwendige stationäre Radikalkonzentration bilden könnte.

Eine Zusammenfassung der beobachteten CIDNP-Effekte gibt Tabelle 6:

Iodoniumsalz	NMR-Signal von	CIDNP-Effekt
1	Benzol	E
	Iodbenzol	E/A
8	Benzol	E
	Iodbenzol	(E/A)$^{+}$
3	tert-Butylbenzol	E
	4-tert-Butyliodbenzol	E/(A)$^{+}$
2	Toluol	E
	4-Iodtoluol	E/A
12	Benzol	E
	Toluol	E
	(Iodtoluol)	(E/A)$^{+}$

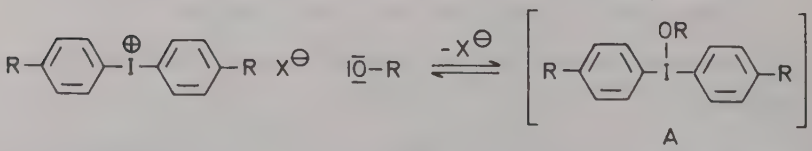
$^{+}$ ( ) schwache Signale

4.3. Auswertung der CIDNP-Spektren

Die Interpretation der CIDNP-Spektren anhand der Kaptein'schen Regeln läßt Aussagen darüber zu, über welchen radikalischen Vorläufer bzw. über welches Radikalpaar ein diamagnetisches Endprodukt gebildet wurde.

Es sollen zunächst die prinzipiell möglichen radikalischen Reaktionsmechanismen vorgestellt werden (Reaktionsschema 7, S. 39 und 8, S. 44). Am jeweiligen Reaktionsweg sollen dann die Voraussetzungen im Einzelnen besprochen werden, die notwendig sind, um die Meßergebnisse nach den Regeln von Kaptein auszuwerten. Der Vergleich der gefundenen mit der aus der Theorie folgenden Polarisation sollte Hinweise auf den wahrscheinlichsten Reaktionsweg liefern. Dazu müssen alle möglichen Radikalpaare, in denen die Polarisation stattfinden könnte, in Betracht gezogen werden.

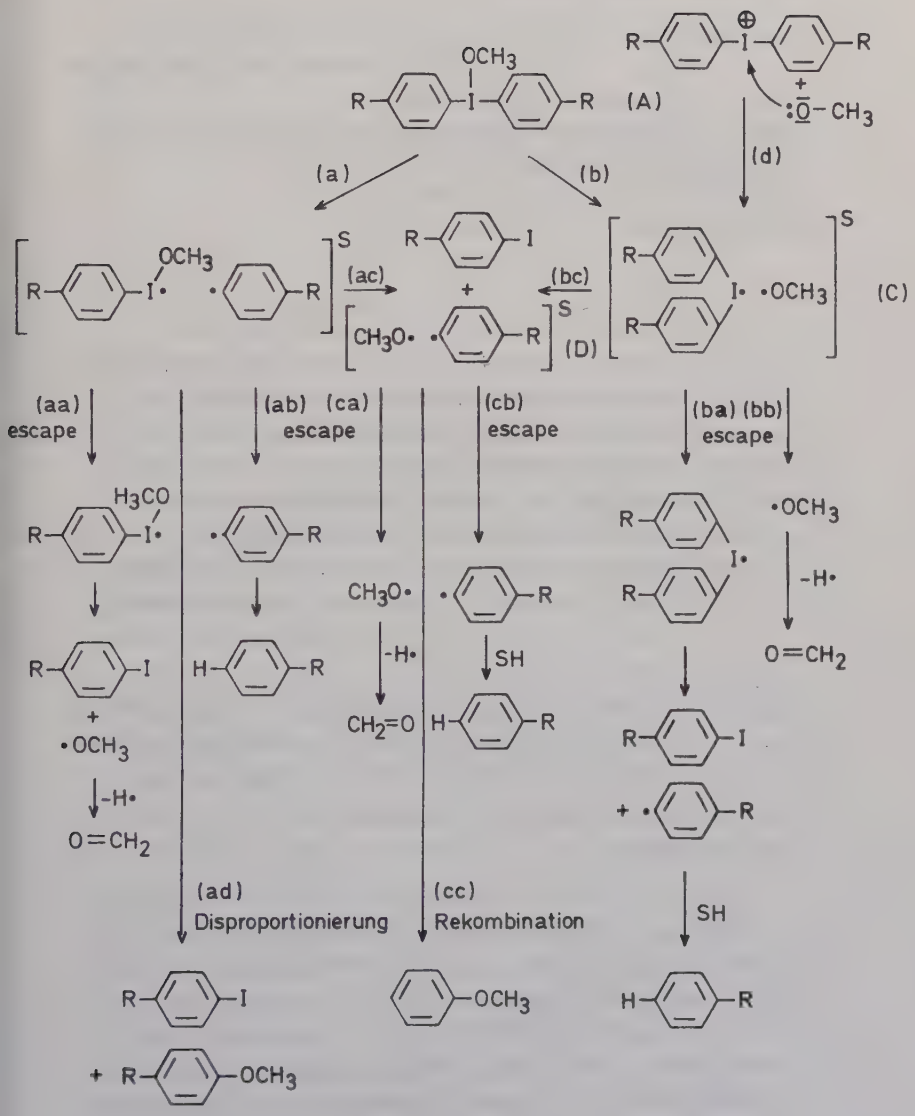
I. Die Addition des Alkoholatanions an das Iodoniumkation führt zu einer "echten" Verbindung (A) des trikovalenten Iods:



Diese Zwischenstufe sollte auf Grund der wesentlich größeren Nucleophilie[33] des Alkoholatanions einen höheren kovalenten Bindungsanteil als das entsprechende Iodoniumchlorid besitzen. Darauf weist auch die Extrapolation der von Ptitsyna[34] konduktometrisch bestimmten Dissoziationskonstanten auf das Methoxyanion hin.

Allerdings, und dies zeigen auch die fehlgeschlagenen Versuche, eine stabile Verbindung dieses Typs zu isolieren, ist eine solche trikovalente Iodverbindung nicht stabil.

Reaktionsschema 7



Für die Homolyse dieser Zwischenstufe (A) bestehen zwei Möglichkeiten (Reaktionsschema 7), die zu denselben Endprodukten führen:

a) Auf dem Reaktionsweg (a) führt die homolytische Spaltung der I-C-Bindung (in Schritt aa) zum Iodaren und (in Schritt ab) zum Aren.
Die Anwendung der Regeln von Kaptein (auf das Radikalpaar B) ergibt für das

Aren:

$$\Gamma_{ne} = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a$$
$$= -.-.-.+ = - \text{ Emission}$$

$\mu = -$: in Analogie zu anderen rein chemischen Reaktionen, in denen der Bindungsbruch vom S_o-Zustand aus erfolgt, wird μ hier ebenfalls negativ gewählt.

$\varepsilon = -$: Bei dem auf diesem Weg gebildeten Aren handelt es sich um ein Escape-Produkt.

$\Delta g = -$, da das Arylradikal im Vergleich zu einem Phenyl-X-Radikal, in dem X ein Heteroatom ist, sicherlich den kleineren g-Faktor besitzt.

$a = +$, da es sich beim Arylradikal um ein Sigma-Radikal handelt, bei dem die Kopplungskonstanten für alle Ring-Protonen positiv sind.

In Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet man hier Emission.

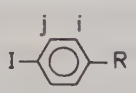
Zur Erklärung der beobachteten CIDNP-Signale des Iodarens erscheint es auf Grund der großen Δg-Differenz der beiden die Polarisation bestimmenden Radikale (in Radikalpaar B) sinnvoll, analog den Ausführungen von Closs[35] den Δg-Multiplett-Effekt für die Berechnung zugrunde zu legen. Danach kann der Δg-Effekt auf die einzelnen Protonen unter Vernachlässigung der Kopplung - zwischen den Protonen H_i und H_j - angewandt werden, wenn Δg groß gegenüber der

Hyperfeinkopplungskonstanten ist. Es gilt dann (A gibt das Vorzeichen der Polarisation an):

$A = \{\mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a\}$

$A_j = \{- - + -\}$

$A_i = \{- - + +\}$



μ und ε = -, da der Bindungsbruch aus dem Singulettzustand heraus erfolgt und es sich um ein Escape-Produkt handelt

Δg = + auf Grund der bereits beim Aren angestellten Überlegungen.

a_i, a_j:

Für das Radikal R-C$_6$H$_3$O-$\dot{I}$-OCH$_3$ sollte - falls es sich um ein π-Radikal handelt - die Kopplung des freien Elektrons wie in anderen Phenyl-X·-Radikalen mit den ortho- und (für R=H) para-Protonen größer sein als für die meta-Protonen. Die Hyperfeinkopplungskonstanten wurden in Analogie zu anderen Phenyl-X·-Radikalen, wie z.B. Benzyl-, Aminyl- oder Phenoxylradikalen, für die ortho- und para-Protonen mit negativem, für die meta-Protonen mit positiven Vorzeichen angesetzt.

Man erhält also für die zum Iod meta-ständigen und damit hochfeldverschobenen Protonen[32] mit a = + (nach A_i {--++}=+) verstärkte Absorption und für die tieffeldverschobenen ortho-Protonen[32] mit a = - (A_j {--+-}= -) Emission. Diese sich aus der Theorie ergebende Polarisation wurde auch experimentell beobachtet.

Reaktionsschritt (aa) (Schema 7) führt über das Methoxyradikal auch zum Formaldehyd, der durch Fällung als Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Im NMR kann unter den vorliegenden Bedingungen für ihn keine Polarisation festgestellt werden, da das NMR-Signal des Formaldehyds in Aceton bei Anwesenheit von NaOH nicht mehr auftritt[3].

Die Disproportionierung des Radikalpaars (B) un-

ter CH_3O-Transfer könnte gemäß Reaktionsschritt (ad) (Schema 7) auch zum Alkylarylether führen. Im NMR-Spektrum wird jedoch in keinem Fall polarisiertes Anisol gefunden, was für die überwiegend ionische Bildung dieses Produktes spricht.

b) Auf dem Reaktionsweg (b) (Reaktionsschema 7, S. 39) gelangt man durch Homolyse der I-O-Bindung über das Diaryliodradikal in Radikalpaar (C) ebenfalls zum Iodaren und Aren.

Dieser Reaktionsweg (ba) ändert an der Polarisation des Iodarens nichts. Es gilt auch hier $\mu = -$, da der Bindungsbruch aus dem Singulettzustand heraus erfolgt, $\varepsilon = -$ (Escape-Produkt) und $\Delta g = +$, da das Diaryliodradikal vermutlich den größeren g-Faktor besitzt. So errechnet sich für die zum Iod ortho-ständigen Protonen ($a = -$) nach $A_i = \{-.-.+.-\} = -$ Emission und für die m-Protonen ($a = +$) verstärkte Absorption.

Auf diesem Reaktionsweg müßte jedoch das Aren seine Polarisation ebenfalls im Diaryliodradikal erfahren. Wendet man daher die Kaptein-Regeln analog zum Iodaren an, so müßten die zum Rest R ortho-ständigen Protonen in verstärkter Absorption, die meta-ständigen in Emission erscheinen. Dies deckt sich jedoch nach den vorliegenden Meßergebnissen nicht mit dem Experiment. So zeigt sowohl das tert-Butylbenzol aus Iodoniumsalz 3 als auch das Toluol aus den Salzen 2 und 12 jeweils nur ein Emissionssignal. Zumindest beim tert-Butylbenzol sollten die um 0.1 ppm gegenüber den meta-Protonen[36] tieffeldverschobenen ortho-Protonen deutlich in verstärkter Absorption beobachtbar sein.

Reaktionsweg (ba) kann auf Grund der vorliegenden Experimente jedoch nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Protonen an Positionen mit höchster Spindichte (meta zum Alkylrest) - die

damit die Polarisation am stärksten beeinflussen - in der mit der Theorie übereinstimmenden Richtung polarisiert sind. Außerdem sind die Multipletts der untersuchten Verbindungen bei der verwendeten Meßfrequenz nicht deutlich aufgespalten.

c) Die Bildung des Iodarens und des Arens wäre, ausgehend von den Radikalpaaren (B) und (C) (Reaktionsschema 7) gemäß den Reaktionsschritten (ac) und (bc), ebenfalls erklärbar. Die Polarisation des Arens würde jedoch in einem neuen Radikalpaar (D) erfolgen.

Diese Reaktionswege ändern an der Polarisation des Iodarens nichts, da ε in Analogie zu einer Arbeit von Lippma et al.[37] über die Zersetzung von Dibenzoylperoxid in Cyclohexanon (Abspaltung von CO_2 aus dem die Polarisation bestimmenden primären Radikalpaar) hier ebenfalls negativ gewählt werden muß.

Die Anwendung der Regeln von Kaptein auf das Radikalpaar (D) ergibt für das Aren mit

μ = - unter der Voraussetzung, daß sich die beiden Radikale bei Bildung des Paares (D) noch überwiegend im Singulettzustand befinden,

ε = -, da es sich beim Aren um ein Escape-Produkt aus (D) handelt

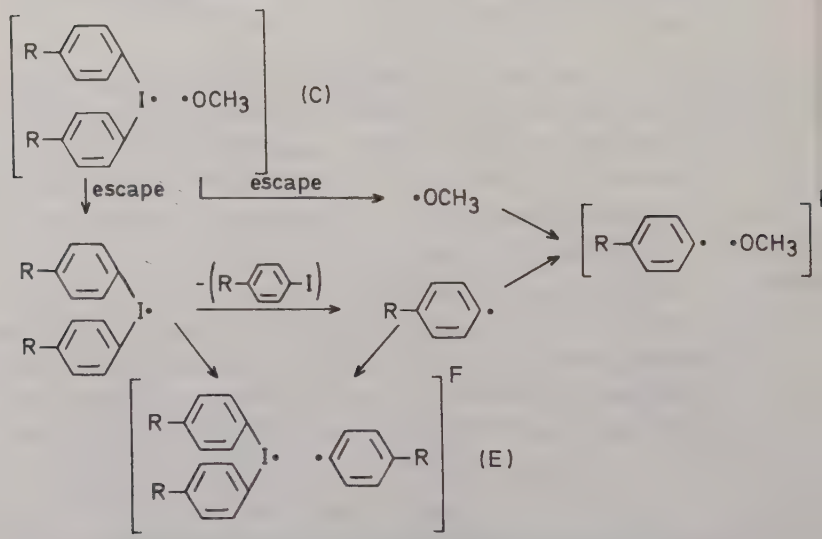
Δg = -, da das Arylradikal den kleineren g-Faktor besitzt

a = +, da das Arylradikal ein Sigma-Radikal ist, bei dem die Kopplungskonstanten für alle Protonen positiv sind

nach Γ_{ne} = -.-.-.+ = - ≡ Emission, in Einklang mit dem Experiment.

d) Ausgehend von Radikalpaar (C) ist noch folgender Mechanismus vorstellbar:

Reaktionsschema 8



An der Polarisation des Iodarens ändern diese Reaktionswege nichts, da das die Polarisation bestimmende Radikalpaar nach wie vor das durch Bindungsbruch direkt entstandene Radikalpaar (C) ist. Die eventuell auftretende Polarisation in Paar (E) wäre schwächer und damit nicht zu beobachten, da es sich bei (E) um ein durch diffusiven Zusammentritt der Radikale gebildetes Encounterpaar handelt.

Für solche Encounterpaare (E als auch F), deren Multiplizität nach der Theorie überwiegend ein Triplett ist, muß μ positiv gewählt werden.

Für das Aren ergibt sich also

$$\Gamma_{ne} = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a$$

$$= + - - + = +$$

Absorption. Dies deckt sich nicht mit dem experimentell gefundenen Effekt.

II. Formuliert man analog zur Reaktion der Iodoniumsalze mit Aminen[21] als ersten Schritt der Reaktion einen Ein-Elektronenübergang, so gelangt man direkt zum Diaryliodradikal und zum Methoxyradikal (Reaktionsweg (d), Radikalpaar (C) in Schema 7, S. 39). Von hier aus verläuft die Reaktion völlig analog der unter b (S. 42) beschriebenen.

Bei einem Verlauf der Reaktion über das Radikalpaar (C) hat dieser Schritt sicherlich mehr Bedeutung als der in (b) formulierte, da dort einer Bindungsneubildung zu Verbindung (A) ein Bindungsbruch folgt, wogegen hier ein Reaktionsschritt zur Ausbildung des Radikalpaares (C) genügt.

Die CIDNP-Methode ermöglicht eine Unterscheidung dieser beiden Wege nicht.

Die Zusammenfassung der bisher besprochenen Reaktionsmöglichkeiten und der Vergleich der berechneten mit den experimentell gefundenen CIDNP-Effekten (Tab. 6a) zeigt, daß nur die Reaktion über die Radikalpaare (B) und (D) eine befriedigende Erklärung der beobachteten CIDNP-Effekte zulassen.

Tabelle 6a:

Radikalpaar	Aren	Iodaren
B	+	+
C	-	+
D	+	+
E	-	+

Ausgehend von den die Polarisation bestimmenden Radikalpaaren bedeutet (+) Übereinstimmung des errechneten mit dem gefundenen CIDNP-Effekt.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Ursachen für das Überwiegen der homolytischen bzw. heterolytischen Reaktion

Die am System Diaryliodoniumsalz plus Methanolat durchgeführten CIDNP-Untersuchungen zeigen, daß bei der Umsetzung von Oniumverbindungen mit Nucleophilen ein radikalischer Anteil an der Gesamtreaktion vorliegt, der hier für die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und eines Teils der Iodarene verantwortlich ist. Daß in keinem Fall eine Polarisation der Alkylarylether festgestellt werden konnte, läßt - betrachtet man die teilweise recht hohen Ausbeuten an diesem Produkt (Tab. 1) - darauf schließen, daß hauptsächlich ein nucleophiler, ionischer Mechanismus zu ihrer Bildung führt. Die nucleophile Reaktion der Alkoholate mit den Diaryliodoniumsalzen - der Reaktionsmechanismus ist in Reaktionsschema 1 und 2 (S. 11 und 12) beschrieben - führt unter Bildung der Ether gleichzeitig zur Genese des Iodarens. Dies erklärt auch die für diese Verbindungsklasse erhaltenen relativ schwachen CIDNP-Effekte, da die NMR-Signale des ionisch entstandenen Produktes die CIDNP-Signale überlagern.

Für die Produktverteilung bei dieser Umsetzung spielt also sowohl ein ionischer als auch ein radikalischer Mechanismus, in je nach Reaktionsbedingung unterschiedlicher Gewichtung, eine Rolle. Das Zusammenwirken beider Mechanismen wird auch daran deutlich, daß in allen Fällen bei steigender Ausbeute an Arylalkylether die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen zurückgeht. Außerdem wird diese Annahme durch die Untersuchungen bestätigt, bei denen mittels Zusatz von Radikalfängern und damit verbundener Unterdrückung des Radikalmechanismus[20] eine Steigerung der Ausbeute an "ionischen" Produkten erreicht werden konnte.

Die Betrachtung der Produktverteilung bei der Umsetzung unterschiedlich substituierter Diaryliodoniumsalze unter

immer gleichen Reaktionsbedingungen und diejenige der Reaktion des Diphenyliodoniumchlorids (1) in verschiedenen Lösungsmitteln mit wechselnder Base ermöglicht eine Aussage darüber, unter welchen Bedingungen der eine oder andere vorliegende Mechanismus zur Hauptreaktion wird.

So führt die Reaktion des Iodoniumsalzes 1 mit Natriumhydroxid in verschiedenen Alkoholen in Abhängigkeit von der Nucleophilie der angreifenden Base (vgl. Tab. 2) zu unterschiedlichen Ausbeuten an Arylalkylethern. Bei der Reaktion in Ethanol (Nucleophil ist hier das Ethylat) erhält man Phenetol zu nur 37 %. Bei Verwendung von Isoprenanol bzw. Methanol als Lösungsmittel steigt die Ausbeute am entsprechenden Arylalkylether in dieser Reihenfolge an und in tert-Butanol erreicht man die maximale Ausbeute von 72 % Phenyl-tert-butylether. In der gleichen Reihe fällt die Ausbeute an aromatischem Kohlenwasserstoff von 60 % auf 2 % ab.

Der außergewöhnlich geringe Anteil an radikalischem Produkt bei der Umsetzung mit tert-Butylat läßt auf die Gültigkeit des von McEwen[20] vorgeschlagenen Radikalkettenmechanismus schließen, da eine Kettenverlängerung gemäß Schritt II.1.d (S. 13) bei einem tertiären Alkohol entfällt.

Neben der Basizität des Nucleophils hat sowohl die Reaktionstemperatur als auch das verwendete Lösungsmittel einen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion. Erhöhte Reaktionstemperatur führt zu einem wachsenden Anteil an Radikalreaktion, wie der Vergleich der Umsetzung von Iodoniumverbindung 1 mit Ethylat bei Zimmertemperatur mit der von Lubinowsky beschriebenen Reaktion bei 71°C zeigt. Das Verhältnis Phenetol:Benzol - also auch ionische zu radikalischer Reaktion - fällt von ∿ 0.6:1 auf 0.2:1 ab. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um den Faktor 3 bewirkt also einen um das Dreifache gestiegenen Anteil der Radikalreaktion, was einen linearen Zusammenhang dieser Faktoren nahelegt. Verwendet man bei der Reaktion von Iodoniumsalz 1 mit Na-

triumhydroxid in Methanol anstelle von Methanol Aceton als Lösungsmittel, geht der Anteil der ionischen Reaktion von 56 % auf unter 10 % zurück. Die Radikalreaktion wird hier also zur Hauptreaktion, was auch durch die CIDNP-Untersuchungen in diesem Lösungsmittel deutlich wird. Außerdem bestätigt dies die Versuche von Gragerov[21], der in Alkohol/DMSO-Gemischen mit zunehmender Konzentration an DMSO ebenfalls ansteigende Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen fand.

5.2. Mechanismus der ionischen Reaktion

Die Alkoxylierung der symmetrisch substituierten Diaryliodoniumchloride 2, 3 und 5 führte jeweils zu nur einem Alkyl-arylether, und zwar erfolgt der Angriff des Nucleophils ausschließlich am zum Iod α-ständigen (C_1) Ringkohlenstoff. Nicht einmal in Spuren konnten andere Isomere festgestellt werden. Daneben wurde im Verlauf der Reaktion auch nur jeweils ein Iodaren gebildet, bei dem das Iod in seiner ursprünglichen Stellung geblieben war. Dies schließt sowohl eine Arinzwischenstufe als auch einen Angriff auf eine andere Ringposition aus, der auftreten könnte, besäßen die Diaryliodoniumkationen ambidenten Charakter. Alles spricht demnach für einen direkten Angriff des Alkoxyanions auf das Iodoniumion gemäß der in Reaktionsschema 1 (S. 11) gezeigten nucleophilen aromatischen Substitution.

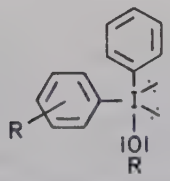
Beim Vergleich der Ausbeuten an Arylalkylether bei der Reaktion der Diaryliodoniumsalze 8 - 12, die Substituenten nur an einem Arylrest tragen, war zu erwarten, daß der Angriff des Methoxyanions bei der nucleophilen aromatischen Substitution bevorzugt an dem Ring erfolgt, der elektronenziehende Gruppen trägt[35]. Dies bestätigt sich auch bei der Alkoxylierung des Phenyl-4-tert-butylphenyl- und des Phenyl-(4-tolyl)iodoniumchlorids. Hier beträgt die Ausbeute an Anisol jeweils das 4-fache an derjenigen des p-substi-

tuierten Arylmethylethers. Bei der Umsetzung des Phenyl-2-tolyliodoniumchlorids wird der bereits von anderen Autoren[28/39] bei der Reaktion von Diarylhaloniumsalzen festgestellte ortho-Effekt beobachtet. Die Ausbeute an 2-Methylanisol ist nicht - wie durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe angenommen werden sollte - geringer als diejenige an Anisol, sondern sie ist um das 1.5-fache höher.

Dieser ortho-Effekt wurde von Yamada[39a/b] bei der Pyrolyse von Diaryliodoniumbromiden berichtet und zunächst mittels eines methylsubstituierten Phenylkations als Zwischenstufe gedeutet. Wiegand[39c], der einen ähnlichen ortho-Effekt bei der Pyrolyse von Phenyl-aryliodoniumiodiden, -chloriden und -bromiden beobachtete, schlug als Zwischenstufe eine trikovalente Iodverbindung mit der Struktur einer trigonalen Bipyramide[37] vor, von der aus eine nucleophile Substitutionsreaktion zu den Produkten führt. Hier wäre nur der äquatorial angeordnete Arylring in der Lage, mit dem Halogenion zu reagieren, und der voluminösere o-substituierte Arylring (Ar) sollte diese Position bevorzugt besetzen.

Der intramolekulare Mechanismus über die Zwischenstufe des trikovalenten Iods (Abb. 4) kann für die ionische Reaktion

Abb. 4



der Diaryliodoniumsalze mit Methylat ausgeschlossen werden, da dieser bei der Umsetzung von Phenyl-mesityliodoniumchlorid - wie auf Grund der Ergebnisse von Yamada und Wiegand zu erwarten wäre - hauptsächlich zum Mesitylmethylether führen sollte. Als Hauptprodukt entsteht jedoch Anisol.

Auch nach der Argumentation von Olah[28], der eine Aktivierung des C_1-Atoms, hervorgerufen durch eine auf steri-

sche Spannungen zurückgeführte Schwächung der Halonium-C-Bindung auf der Seite des ortho-substituierten Arylringes für den "ortho-Effekt" verantwortlich macht, würde man erwarten, daß im Phenyl-mesityl-iodoniumsalz die Mesityl-I-Bindung geschwächt wird und so der Mesitylmethylether das Hauptprodukt der Reaktion ist. Allerdings könnten hier die induktiven und mesomeren Effekte der Methylsubstituenten auch eine Verkürzung des I-C_1-Bindungsabstandes zur Folge haben. Eine Klärung dieser Frage wäre nur mit Hilfe einer Röntgenstrukturuntersuchung möglich.

Eine mögliche Erklärung der vorliegenden Ergebnisse ist, daß sowohl die ortho- als auch die para-Substitution durch ihren induktiven und mesomeren Effekt die positive Ladung des Iods und somit auch die I-Cl-Bindung schwächen, was den Austritt des Chloridions bei nucleophilem Angriff des Methoxyanions erleichtert. Daraus resultieren die relativ zur Umsetzung des unsubstituierten Diphenyliodoniumchlorids durchweg höheren Ausbeuten an Methylethern (Tab. 3). Wie bei einer nucleophilen Substitution zu erwarten[41], ist das C_1 der ortho- und para-substituierten Arylreste auf Grund elektronischer Effekte desaktiviert, was hier auch folgerichtig zu geringeren Ausbeuten an p-substituiertem Anisol im Vergleich zu Anisol führt. Bei ortho-Substitution wird dieser Effekt von einem sterischen Effekt überlagert.

Nimmt man die sich aus der Röntgenstruktur[40] unter Anwendung der Gillespie-Regeln[42] ergebende und in Abbildung 5a dargestellte bipyramidale Anordnung für das an einem Phenylrest substituierte Iodoniumsalz an, so läßt sich an Hand eines Kalottenmodells feststellen, daß die einfache ortho-Substitution des einen Rings zu einer sterischen Abschirmung des andern, unsubstituierten Phenylringes führt (vgl. Abb. 5b). Dadurch wird die durch die Substitution hervorgerufene Desaktivierung (+I/ -Effekt der CH_3-Gruppe)

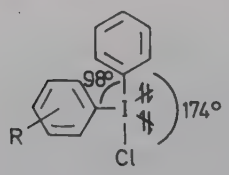


Abb. 5a

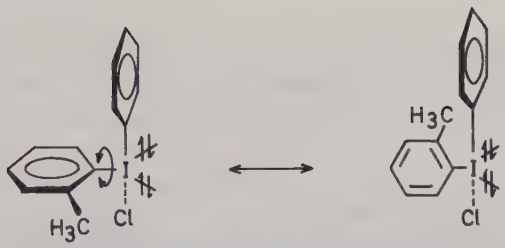


Abb. 5b: Eine volle Drehbarkeit um die äquatoriale C-I-Bindung liegt hier nicht vor, da die Methylgruppe nicht am (axialen) Chloratom vorbeigedreht werden kann. In dieser Anordnung ist jedoch eine Art "Flip-Flop"-Schwingung am axialen Phenylring vorbei möglich, die im zeitlichen Mittel zu einer Abschirmung der C_1-Position des Phenylringes führt.

des Ipso-Kohlenstoffs am Tolylrest überkompensiert und zwar auf Grund der sterischen Begünstigung dieser Position relativ zu derjenigen im unsubstituierten Arylring.

Trägt der zweite Phenylrest (im Phenyl-mesityl-iodoniumchlorid) mehrere (+I-) Substituenten, so überwiegt wieder der elektronische Effekt, oder es wird eine andere sterische Anordnung (Abb. 5c) günstiger, die nicht mehr zur Abschirmung des C_1-Kohlenstoffatoms am unsubstituierten Phe-

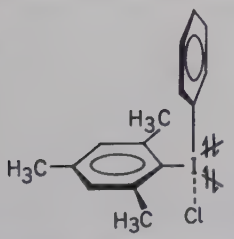


Abb. 5c:
Hier ist eine Drehbarkeit um die äquatoriale C-I-Bindung im Gegensatz zum nur einfach substituierten Arylrest nicht mehr gegeben, so daß die beiden Phenylringe senkrecht zueinander angeordnet sind.

nylring führt. Für die letzte Möglichkeit sprechen auch die Untersuchungen von Le Count[43]. Dieser stellte bei der Reaktion von Mesityl-p-tolyliodoniumsalzen fest, daß hier das Nucleophil das C_1 des p-Tolylrestes leichter angreift als den C_1-Mesityl-Kohlenstoff.

Eine eindeutige Zurückführung des "ortho-Effektes" auf

bestimmte Ursachen ist nicht mit Sicherheit möglich, da die in Betracht kommenden Faktoren nur durch den Vergleich vieler Systeme annähernd abgeschätzt werden könnten.

5.3. Mechanismus der radikalischen Reaktion

Betrachtet man nun die Ausbeuten der - wie auch die CIDNP-Untersuchungen zeigen - auf radikalischem Wege gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe, so fällt auf, daß die aus den unsymmetrisch substituierten Diaryliodoniumsalzen entstandenen Arene immer in nahezu gleichem Verhältnis (1:1) auftreten. Dieser Mangel an Selektivität in der Bildung der Arylradikale wurde bereits in verschiedenen anderen Radikalreaktionen der Diaryliodoniumsalze beobachtet[37,44], ist aber lediglich durch das wenig aussagekräftige Verhältnis kleiner Zahlen - die Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen insgesamt unter 10 % - belegt. Erhöht man die Ausbeuten an radikalischem Produkt, wie z.B. bei der CIDNP-Untersuchung in Aceton oder auch bei der photochemischen Homolyse (vgl. S. 57), so wird der Einfluß der Substituenten deutlich. Die Radikalreaktion bei der Umsetzung des Phenyl-p-tolyliodoniumchlorids mit alkalischer Methanollösung in Aceton führt zu einem Verhältnis Benzol:Toluol wie 1.6 : 1 (aus dem NMR-Spektrum der Endprodukte bei der CIDNP-Untersuchung bestimmt), dasselbe Verhältnis wird auch bei der photochemischen Reduktion dieses Iodoniumsalzes in Methanol erzielt. Der Bindungsbruch bei der Homolyse erfolgt also hauptsächlich so, daß maximal stabilisierte Spaltprodukte gebildet werden. (Zur Theorie vgl. S. 63, Photochemische Reaktion).

Durch die CIDNP-Untersuchungen sind jedoch noch weitere Interpretationen des Radikalmechanismus möglich:

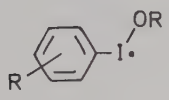
1. Auf Grund des am Iodbenzol (aus Iodoniumsalz 1) beobachteten Δg-Multipletteffektes kann eine Bildung des polarisierten Iodbenzols auf folgendem Wege ausgeschlos-

sen werden:

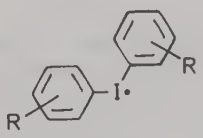
Hier müßten sämtliche Protonen des Iodbenzols in Emission erscheinen, da die Polarisation im Phenylradikal erfolgt wäre und hier die Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten aller Protonen gleich (+) sind.

2. Der Nachweis von CIDNP-Signalen der Iodarylverbindungen (Sie werden nicht von einem Arylradikal als Vorläufer dieser Verbindung hervorgerufen. Der experimentell gefundene Multiplett-Effekt stimmt mit dem aus der Theorie für die verschiedenen Iod-haltigen Radikalpaare überein) beweist die Zwischenstufe eines Radikals des zweifach koordinierten Iods (Verbindung A bzw. B).

Abb. 6



A



B

3. Die Anwendung der Kaptein-Regeln auf die beobachteten CIDNP-Effekte zeigt, daß die in Reaktionsschema 7 (S. 39) mit (aa), (ab), (ac) und (bc) bezeichneten Reaktionsschritte unter Umständen nebeneinander vorliegen können, wobei aber dem über das Arylalkoxyiodradikal (Radikalpaar B) der Vorzug gegeben werden muß, da der über ein Diaryliodradikal ablaufende Prozeß (Radikalpaar C) aus folgenden Gründen weniger wahrscheinlich ist:

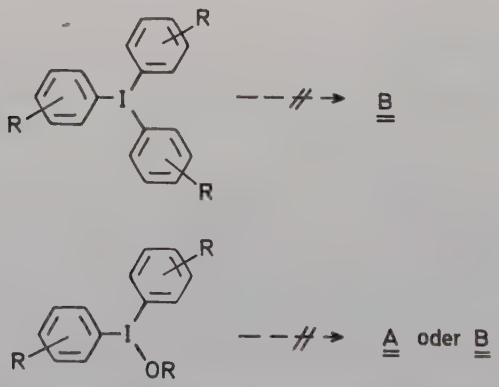
   a) bei dem Radikalmechanismus gemäß Reaktion (aa) und (ab) ist zur Erklärung der auftretenden CIDNP-Signale nur eine Voraussetzung notwendig, nämlich das Heraustreten (Escape) des Arylalkoxyradikals aus dem

Radikalpaar (B), mit dessen gleichzeitigem oder anschließendem Zerfall in die Iodarylverbindung und ein Methoxyradikal.

b) Die Existenz von Methoxyradikalen ist wenig wahrscheinlich, und wenn sie vorliegen, so haben sie sicherlich eine sehr geringe Lebensdauer, was die Ausbildung des Radikalpaares (D) mit eben diesem Methoxyradikal wenig wahrscheinlich macht. Gerade die Bildung dieses Radikalpaares aus dem Singulettzustand heraus ist jedoch notwendig zur Erklärung des Emissionssignals des Aromaten.

c) Der an den Iodarylverbindungen beobachtete Δg-Multipletteffekt hat eine große Δg-Differenz im die Polarisation bestimmenden Radikalpaar zur Voraussetzung. Dies ist in Radikalpaar (B) am ehesten verwirklicht.

Weiterer Aufschluß über das Vorliegen von Radikal A oder B (Abb. 6) wurde bei der thermischen Zersetzung der trikovalenten Iodverbindungen des Typs

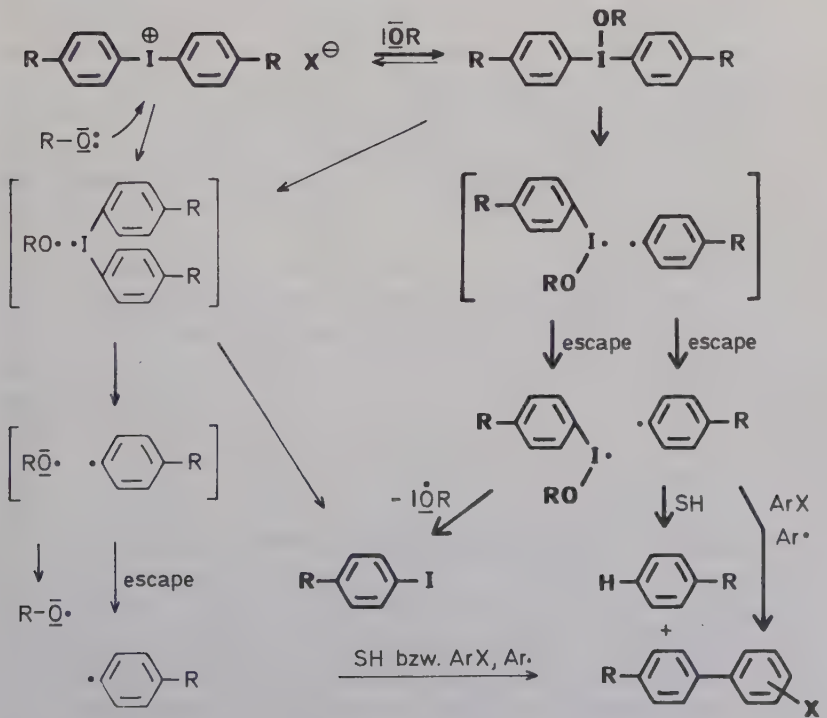


erwartet. Sowohl die Triaryliodverbindungen 13 und 15 als auch die Acetate der Diaryliodoniumsalze 1 und 4 wurden im NMR-Spektrometer thermisch zersetzt. Es konnten jedoch - vermutlich aufgrund des hier vorliegenden

intramolekularen Zerfallmechanismus[13/45] - in keinem Fall CIDNP-Effekte festgestellt werden, so daß die erhoffte Unterscheidung zwischen Radikal A bzw. B durch Vergleich der CIDNP-Signale auf diesem Wege nicht getroffen werden konnte.

Der Radikalmechanismus, der neben dem ionischen Mechanismus (S_N-Reaktion) an der Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen beteiligt ist, kann nach den vorliegenden Untersuchungen wie in Reaktionsschema 8 gezeigt dargestellt werden. Der Fettdruck zeigt den für diese Reaktion wahrscheinlicheren Weg an.

Reaktionsschema 8

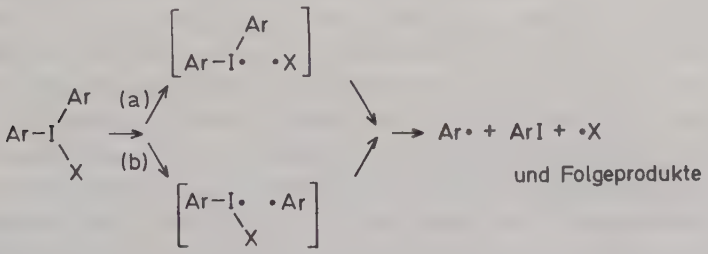


Einen Beweis dafür, ob als erster Schritt der Radikalreaktion - bei anderer Reaktionsführung - ein Elektronenübergang möglich ist, der zum Diaryliodradikal führt, sollte die Reduktion der Oniumverbindungen mit Metallen liefern (Kapitel V).

Die Photolyse der Diaryliodoniumsalze sollte ebenfalls Hinweise liefern, welches der beiden Iodradikale A bzw. B (Abb. 6) als Zwischenstufe der Radikalreaktion in Betracht kommt (Kapitel IV).

IV. PHOTOCHEMISCHE REAKTION DER DIARYLIODONIUMSALZE

Abgesehen von den sicherlich unterschiedlichen Primärprozessen kann die photochemische Reaktion der Diaryliodoniumsalze zu denselben Radikalen führen wie ihre Reaktion mit Nucleophilen, wobei die intermediären Radikalpaare in der Regel jedoch im Triplettzustand entstehen.



Führt man also die photochemisch induzierte Homolyse der Iodoniumverbindungen unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Reaktion mit Nucleophilen durch, so sollten die auftretenden Produkte und deren Verteilung ebenfalls zeigen, in welchem Maße die Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen homolytisch - und damit über die Zwischenstufe des zweifach koordinierten Iodradikals - verläuft.

Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß beiden Radikalreaktionen derselbe Mechanismus zugrunde liegt, daher soll der postulierte Radikalmechanismus auch für die Photolyse durch CIDNP-Untersuchung weiter untermauert werden.

1. Präparative photochemische Untersuchungen

Die Belichtung der Diaryliodoniumsalze erfolgte in methanolischer Lösung mit einer Quecksilberniederdruck-Tauchlampe. Um Störungen durch Sauerstoff zu vermeiden[46] und zur besseren Durchmischung wurde während der Reaktion

Stickstoff durch die Lösung geleitet. Durch Verfolgen der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie konnte vermieden werden, daß bereits gebildetes Iodaren merklich weiterreagiert[47]. Die durchschnittliche Reaktionsdauer bis zur vollständigen Umsetzung der Iodoniumverbindungen betrug 1.5 Stunden.

Umgesetzt wurden die Diaryliodoniumchloride 1, 3, 5, 6, 8, 11 und 12. Die Identifizierung der Produkte erfolgte mittels GC-MS; die anhand von Eichgeraden aus Vergleichssubstanzen gaschromatographisch ermittelten Molausbeuten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Ausbeuten an Polyarylverbindungen (Tab. 7) wurden durch Wägung des Rückstandes nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Hochvakuum, ihre Zusammensetzung massenspektroskopisch ermittelt. Bei den Polyarylverbindungen handelt es sich um Ter-, Quater- und Quinque-Phenylverbindungen, die bis zu vierfach chloriert und bis zu zweifach iodiert sind[3].

Bei einigen Umsetzungen wurde außerdem die Menge an gebildeter Chlorwasserstoffsäure durch Titration mit n/10-Natriumhydroxidlösung und die an molekularem Iod durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Es hatten sich während der Reaktion zwischen 93 % und 96 % HCl und zwischen 4 % und 7 % I_2 gebildet.

2. CIDNP-Untersuchungen

Nachdem bereits Untersuchungen über die photochemische Homolyse weniger Diaryliodoniumsalze in einem externen Magnetfeld mit anschließender schneller Überführung in den Magneten des NMR-Gerätes[3] und über die Belichtung mit Hilfe eines Spiegels direkt im Magneten des NMR-Gerätes[48] vorlagen - wobei jedoch nur sehr schwache CIDNP-Effekte ausschließlich für den aromatischen Kohlenwasserstoff festgestellt werden konnten - wurden die Messungen im Rah-

Tabelle 7: Photo-Reaktion von $\left[A\text{-}I\text{-}B\right]^{\oplus}Cl^{\ominus}$

	A= B= Phenyl	A= B= t-Butyl-phenyl	A= p-Tolyl B= o-Tolyl	A= Phenyl B= p-Tolyl	A= Phenyl B= o-Tolyl	A= B= Mesityl	A= Phenyl B= Mesityl
Arom.KW A				36 %	27 %		55 %
Arom.KW	38 %	35 %	55 %	58 %	50 %	55 %	81 %
Arom.KW B				22 %	23 %		26 %
Iodaren A			95 %	42 %	42 %		26 %
Iodaren	86 %	97 %	98 %	92 %	98 %	61 %+)	48 %+)
Iodaren B			3 %	50 %	56 %		22 %
Aryl-methyl-ether A			1 %	4 %	2 %		4 %
Aryl-methyl-ether	7 %	14 %	18 %	7 %	5 %	15 %	13 %
Aryl-methyl-ether B			17 %	3 %	3 %		9 %
Clor-aren A			3 %	3 %	5 %		2 %
Clor-aren	4 %	4 %	3 %	8 %	10,5%	10 %	8 %
Clor-aren B			Spuren	5 % (o-p =1:2,5)	5,5 % (o-p = 3:1)		6 %
Bi-(Poly)-aryle	35 %	36 %	20 %	∿ 25 %	∿ 20 %	> 30 %	> 30 %

+) Iodmesitylen scheint unter den angewandten Bedingungen sofort selbst weiter zu zerfallen.

men dieser Arbeit unter verbesserten Gerätebedingungen[+)] und an inzwischen gezielt synthetisierten, wesentlich besser löslichen Diaryliodoniumverbindungen durchgeführt.

Die untersuchten Diaryliodoniumchloride 1, 5 und 8 wurden in Methanol-d_4/Aceton (Verhältnis 1:2) gelöst. Die Verwendung eines durchbohrten Probenkopfes ermöglichte eine Bestrahlung der Reaktionslösung ohne wesentliche Lichtverluste direkt im Magnetfeld des NMR-Spektrometers, so daß eine Belichtungsdauer von ∿ 50 s zum Erreichen der für CIDNP-Untersuchungen notwendigen Radikalkonzentration ausreichte. Die CIDNP-Spektren sind im Experimentellen Teil (S.103) dargestellt.

Folgende Meßergebnisse wurden erzielt:

a) Im Falle des Diphenyliodoniumchlorids 1 konnte direkt nach Abschalten der Lampe das Benzolsignal für die Dauer von etwa 50 s in verstärkter Absorption beobachtet werden (Verstärkungsfaktor 3). Die NMR-Signale des Iodbenzols traten - vermutlich aufgrund der geringen Konzentration, bedingt durch die Löslichkeit des Salzes - nicht auf.

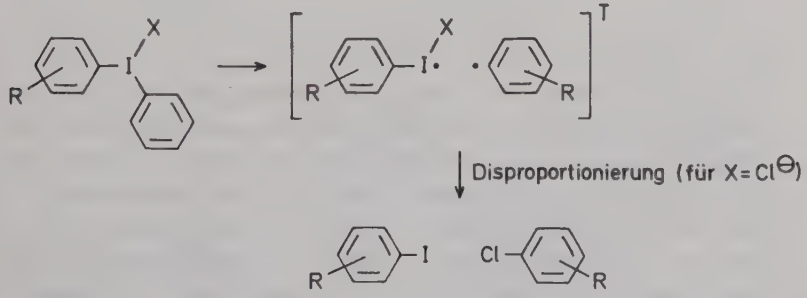
b) Nach der Belichtung des Phenyl-mesityliodoniumchlorids 8 wurde ebenfalls für das Benzol verstärkte Absorption (Verstärkungsfaktor 4.5) beobachtet, daneben trat das Chlorbenzolsignal in schwacher Emission auf. Die NMR-Signale des Iodbenzols liegen im selben ppm-Bereich wie diejenigen der Ausgangsverbindung, so daß eine sichere Zuordnung hier nicht möglich ist.

c) Die bei der Photolyse des Dimesityliodoniumchlorids im Bereich der Methylgruppen gefundene Polarisation ist keinem der erwarteten Produkte zuzuordnen und stammt vermutlich von den Kondensationsprodukten des Acetons.

+) Die Untersuchungen wurden mit der freundlichen Unterstützung durch Prof. H. Fischer im Laboratorium des Instituts für physikalische Chemie der Universität Zürich zusammen mit Dipl.-chem. P. Vesel durchgeführt.

d) Als Blindprobe wurde Iodbenzol bzw. Iodmesitylen unter denselben Bedingungen wie in den Versuchen (a-c) belichtet. Hier traten keine CIDNP-Effekte auf, was die Bildung der polarisierten Arene aus dem entsprechenden Iodaren ausschließt.

Vergleicht man nun die bei der photochemischen Homolyse der Diaryliodoniumsalze erhaltenen CIDNP-Signale mit denen, die bei der Umsetzung mit Nucleophilen beobachtet wurden, so ist festzustellen, daß sich die Ergebnisse decken, legt man denselben Radikalmechanismus zugrunde. Im Fall der photochemischen Reaktion zerfällt die I-C-Bindung des Diaryliodoniumsalzes vom Triplett-Zustand aus und führt daher für das Aren zu CIDNP-Effekten mit umgekehrtem Vorzeichen ($\mu = +$).



Analog Reaktionsschritt (ad) (Reaktionsschema 7, S. 39) bildet sich durch Disproportionierung unter Cl·-Transfer das Chloraren, für das in Übereinstimmung mit dem Experiment gilt:

$$\Gamma_{ne} = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a$$

$$= +.+.-.+ = - \text{ Emission}$$

ε muß für durch Disproportionierung gebildete Endprodukte positiv gewählt werden. Die Wahl der Vorzeichen für Δg und a wurde bereits bei der Reaktion mit Nucleophilen begründet.

3. Interpretation der Ergebnisse

Die photochemische Reaktion der Diaryliodoniumsalze liefert die gleichen Produkte wie ihre Reaktion mit Nucleophilen, jedoch in anderen Ausbeuten. So sind die Ausbeuten an Alkylarylethern bei der photochemischen Reaktion deutlich niedriger, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Biarylen wesentlich höher als bei der Reaktion mit Nucleophilen, wogegen die Iodaryle in etwa gleicher Größenordnung entstehen. Daneben werden bei der Photolyse außerdem größere Mengen an Polyarylverbindungen gebildet.

Dieser Vergleich läßt den Schluß zu, daß bei der Photolyse die Reaktion hauptsächlich vorliegt, die bei der Reaktion mit Nucleophilen als Nebenreaktion auftritt, nämlich die Radikalreaktion, denn sie führt auch dort - wie durch die CIDNP-Untersuchungen gezeigt werden konnte - zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Der photochemische Zerfall der Iodoniumverbindung verläuft hier jedoch laut CIDNP-Untersuchungen über ein Triplett-Radikalpaar zum Arylradikal, dessen Absättigung durch Wasserstoffabstraktion den aromatischen Kohlenwasserstoff liefert. Daneben bildet sich durch Disproportionierung unter Übertragung eines Chlorradikals das Chloraren. Die Bildung der Bi- und Polyaryle läßt sich ebenfalls ausgehend von den Arylradikalen erklären (vgl. S. 13) eine Polarisation dieser Produkte konnte jedoch nicht beobachtet werden.

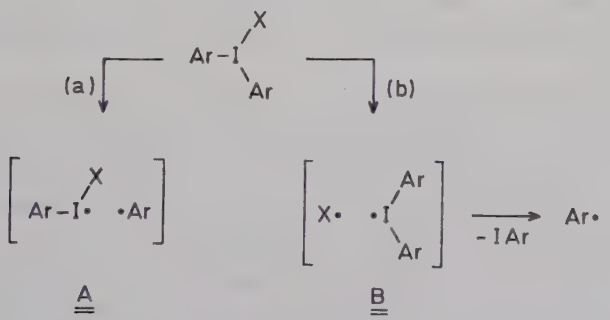
Betrachtet man nun die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei der Umsetzung der unsymmetrisch substituierten Phenylaryliodoniumchloride 8, 11 und 12 (Tab. 8), so stellt man fest, daß in allen Fällen die Ausbeute an Benzol überwiegt.

Tabelle 8

Iodoniumsalz	Phenyl-I$^{Cl}_{Ar'}$	Produktverhältnis Benzol / Ar'H
	Ar'=	
11	o-Tolyl	1.2 : 1.0
12	p-Tolyl	1.6 : 1.0[+)]
8	Mesityl	2.1 : 1.0

+) Derselbe Wert wurde auch für die Radikalreaktion bei der Reaktion mit $^{\ominus}\bar{I}\bar{O}$-CH_3 in Aceton erhalten.

Geht man davon aus, daß bei der photochemisch initiierten Homolyse der Diaryliodoniumchloride sowohl dem C-I- als auch dem I-Cl-Bindungsbruch aufgrund der etwa gleichen Bindungsenergien (ca. 240 KJ/mol)[49] dieselbe Wahrscheinlichkeit zukommt, so läßt dies Rückschlüsse auf das primär gebildete Radikal A bzw. B zu.



Der Bindungsbruch bei einer homolytischen Reaktion wird aus energetischen Gründen dann so erfolgen, daß bevorzugt das Radikal entsteht, das maximal stabilisiert ist. Das bedeutet, daß im Fall der Bildung des Arylradikals aus dem Diaryliodradikal (B) bei ungleicher Substitution hauptsächlich das Phenylradikal entstehen sollte, das aufgrund der

+I-Effekte der ortho- und para-ständigen Methylgruppen stabilisiert ist. Setzt man annähernd gleiche Selektivität der Arylradikale in Bezug auf die Wasserstoffabstraktion voraus, was aufgrund der Untersuchungen von Pryor [50] zumindest für den Vergleich p-Tolyl-, Phenyl-Radikal gilt, so sollten hier die methylsubstituierten Kohlenwasserstoffe in höheren Ausbeuten als das Benzol gebildet werden. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.

Geht man jedoch davon aus, daß das Arylradikal gemäß Reaktionsschritt (a) beim Zerfall des trikovalenten Iods gemeinsam mit dem Radikal $\underline{\underline{A}}$ gebildet wird, so wird klar, weshalb mehr Benzol entsteht, denn die Einführung von (+I)-Substituenten in das Aryl-I-X-Radikal mit X=Chlor bzw. Methoxy - beides sind induktiv ziehende Substituenten und positivieren damit das Iod - bewirkt hier sicherlich eine größere Stabilisierung als dies vergleichsweise im Phenylradikal der Fall wäre.

Dies spricht ebenso wie die bei der Auswertung der CIDNP-Spektren angestellten Überlegungen für den Ablauf der Radikalreaktion über das divalente Iodradikal $\underline{\underline{A}}$.

V. REDUKTION VON ONIUMVERBINDUNGEN MIT METALLEN

Wie schon in Kapitel I formuliert, unterscheidet man in der organischen Chemie im Prinzip zwei Reaktionstypen. Der eine ist die ionische Reaktion, in der kein echter Elektronenübergang von einem Reaktionspartner auf den anderen erfolgt. Der zweite Typus beinhaltet einen Elektronenübergang zwischen den miteinander reagierenden Molekülteilen, wovon einer Elektronen liefert und der andere sie aufnimmt. Es handelt sich also im weitesten Sinne um einen Redoxvorgang. Als elektronenspendende Spezies können prinzipiell auch Metalle verwendet werden, die dann zum Kation oxidiert werden.

Diese Reduktion mit Metallen müßte im konkreten Fall der Oniumverbindungen zu denselben Radikalen führen, wie sie bereits bei ihrer Reaktion mit Nucleophilen formuliert wurden.

1. Reduktion des Tetraphenylphosphoniumiodids 18

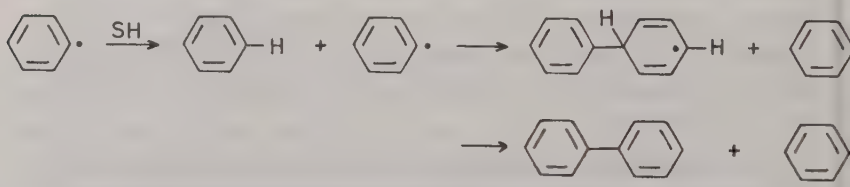
So kann diese Reaktion dazu genutzt werden, um den bei der Reaktion des Tetraphenylphosphoniumsalzes mit Nucleophilen vermuteten, aber mittels CIDNP nicht zu klärenden Radikalmechanismus zu untersuchen.

Setzt man 18 in wasserfreiem THF in einer geschlossenen Apparatur unter völligem Ausschluß von Luft mit dreifach im Vakuum destilliertem Kalium um, so erhält man zunächst eine schwach gelbe Lösung, die nicht ESR-aktiv ist. Läßt man noch weiter mit Kalium reagieren, so schlägt die Farbe nach ca. 5 min Schütteln bei Raumtemperatur ins Rot-orange um. Das von dieser Lösung erhaltene ESR-Spektrum (Abb. 7) stimmt völlig mit dem von Britt und Kaiser[51] bei der Reduktion von Triphenylphosphin mit Kaliummetall erhaltenen und dem Kalium-diphenylphosphinanionradikal $\left[\emptyset_2 PK\right]^{\cdot}$ zuge-

ordneten ESR-Spektrum überein.

Die Reaktion führt also unter Ablösung eines Phenylradikals aus dem Phosphoranyl-Radikal zunächst zum Triphenylphosphin, das mit Kalium weiterreagiert.

Das primär gebildete Phenylradikal konnte dadurch nachgewiesen werden, daß es mit dem Lösungsmittel zum aromatischen Kohlenwasserstoff und dieser wiederum mit weiteren Phenylradikalen zum Biphenyl reagiert.



Das gebildete Biphenyl selbst wird nun unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ebenfalls weiterreduziert und kann nach weiteren 10 min Reaktion durch das Auftreten des ESR-Signals des Diphenylanionradikals[52] (Abb. 8) in der inzwischen braun-gelb gefärbten Lösung nachgewiesen werden.

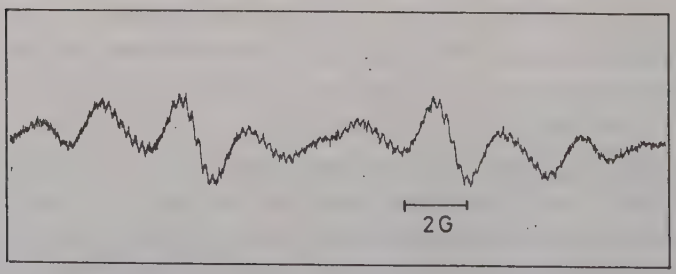


Abb. 7: ESR-Spektrum der Lösung von 18 nach 5 min Reaktion mit Kalium

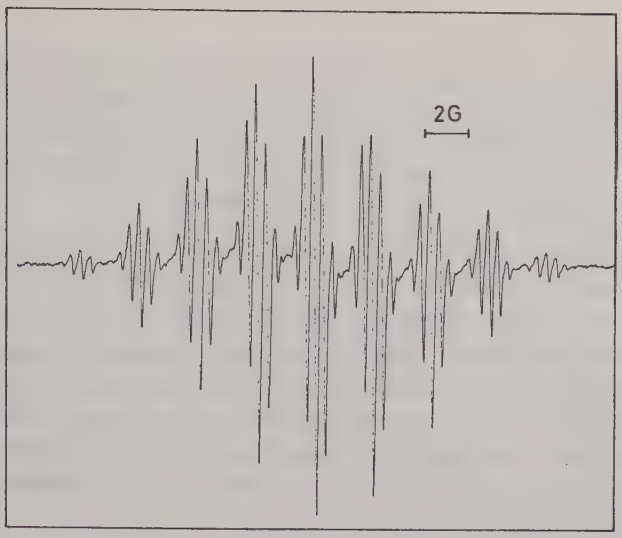
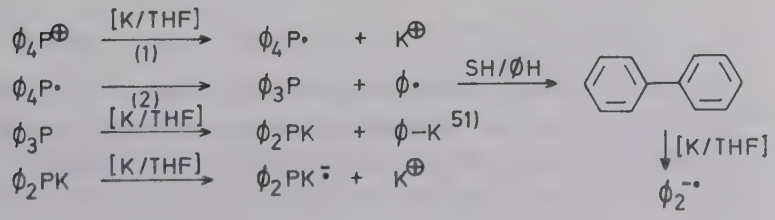


Abb. 8: ESR-Spektrum der Lösung von 18 nach 15 min Reaktion mit Kalium

Die Reaktion des Tetraphenylphosphoniumsalzes mit Natrium- und Lithiummetall führt unter sonst gleichen Bedingungen nicht zum Auftreten der ESR-Spektren der entsprechenden Metalldiphenylphosphinanionradikale, was damit in Einklang steht, daß die Radikale $[\phi_2PMe]^{\ominus\bullet}$ für Me = Li, Na erst unterhalb -65°C stabil sind[51].

Die Reduktion des Tetraphenylphosphoniumsalzes mit Kalium kann demnach wie folgt dargestellt werden:

Reaktionsschema 9



Der Zerfall des primär gebildeten Tetraphenylphosphoranyl-Radikals in das Triphenylphosphin und das Phenylradikal muß sehr schnell verlaufen, denn das ESR-Spektrum des Phosphoranylradikals konnte auch bei tieferen Meßtemperaturen (bis -60°C) nicht beobachtet werden.

Die Reaktion des Phosphoniumsalzes mit $^{\ominus}\underline{\bar{O}}-CH_3$ führt neben Benzol und Biphenyl nicht zum Triphenylphosphin, sondern zum Triphenylphosphinoxid, dessen Bildung aus Triphenylphosphin unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden kann. Dies deutet darauf hin, daß hier genau wie bei der Radikal-Reaktion der Iodoniumsalze der erste Schritt der Reaktion nicht ein Elektronenübergang ist, sondern daß zunächst die pentavalente Phosphorverbindung entsteht, die dann radikalisch zerfällt.

$$\phi_4P^{\oplus} + {}^{-}\underline{\bar{I}}\underline{\bar{O}}-CH_3 \longrightarrow [\phi_4P-OCH_3] \longrightarrow \phi\cdot + \phi_3\dot{P}-OCH_3 \longrightarrow \phi_3P=O + \cdot CH_3$$

2. Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Kalium

Im Fall der Iodoniumsalze müßte die Reduktion mit Kalium zum Diaryliodradikal führen. Ausgehend vom freien Ion könnte ein Einelektronenübergang einsetzen:

$$Ar-\overset{\oplus}{I}-Ar \xrightarrow[+e^{\ominus}]{[K/THF]} Ar-\dot{I}-Ar \longrightarrow ArI + Ar\cdot$$

sonst müßte wie folgt formuliert werden:

$$Ar_2=I-Cl + e^{\ominus} \longrightarrow [Ar_2=I-Cl]^{\ominus\cdot} \longrightarrow Ar-\dot{I}-Ar + Cl^{\ominus}$$

In beiden Fällen sollte die Radikalreaktion also über das Diaryliodradikal als Zwischenstufe zu den Endprodukten (Iodarene, aromatische Kohlenwasserstoffe und Biaryle) führen, die im Falle des Diphenyliodoniumchlorids gaschro-

matographisch bestimmt wurden. Sie entstanden hier in vergleichbaren Ausbeuten wie bei der photochemischen Homolyse (Tab. 9)

Tabelle 9

Produkte	Diphenyliodoniumchlorid	
	Photochemische Reaktion	Reduktion mit K/THF
Benzol	38 %	37 %
Iodbenzol	86 %	80 %
Biphenyle	35 %	47 %

Nach den in Abschnitt IV.3. (S. 63) angestellten Überlegungen sollte im Falle eines Reaktionsablaufes über das Diaryliodradikal der Kohlenwasserstoff bevorzugt gebildet werden, dessen Arylradikal-Vorläufer aufgrund seiner Substituenten am besten stabilisiert ist. Reduziert man also das Phenyl-p-tolyliodoniumchlorid 12 mit Kalium, so erwartet man hier, daß Benzol zu Toluol in einem Verhältnis kleiner als eins gebildet werden.

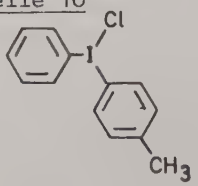
Die experimentellen Ergebnisse sind für die Reaktion dieses Iodoniumsalzes mit Kalium, seine Radikalreaktion mit $^{\ominus}\bar{I}\bar{O}\text{-}CH_3$ in Aceton und für die photochemische Homolyse in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Dies zeigt, daß bei der Radikalrekation der Iodoniumverbindungen mit Kalium tatsächlich ein anderer Primärschritt als bei der Reaktion mit Nucleophilen oder bei der Photolyse vorliegt.

Auch bei anderen Reaktionen der Diaryliodonium-Verbindungen wurde ein Reaktionsverlauf über das Diaryliodradikal vorgeschlagen. So z.B. bei der elektrochemischen Reduktion[3,53] und bei metallsalzkatalysierten Reaktionen (cuI, TiIII, CrII)[54].

Auch erhielten McEwen et al.[55] bei der Umsetzung von Phenyl-p-tolyliodoniumtetrafluoroborat mit CN^- in Dioxan/Wasser bei 100°C Benzol und Toluol jeweils in 28 %iger Ausbeute. Dies legt nahe, daß auch bei der Reaktion mit anorganischen Anionen,die als starke Elektronenüberträger wirken, - wie z.B. das Cyanid-Ion[56] - ein Reaktionsverlauf über das Diaryliodradikal vorliegt.

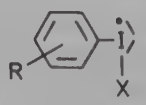
Tabelle 10



Reaktion:	Benzol / Toluol
$+ I\bar{O}-CH_3$	1.6 : 1
h · γ	1.6 : 1
K/THF	0.8 : 1

Es wurde nun versucht, das bei der Reaktion der Iodoniumverbindungen im Primärschritt vermutete Diaryliodradikal im ESR nachzuweisen, was jedoch nicht gelang. So muß die Frage nach der Existenz dieses divalenten Iodradikals noch offen bleiben.

Nach diesen Untersuchungen kann jedoch als gesichert gelten, daß die Radikalreaktion der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen und ihre photochemisch induzierte Homolyse über folgendes Radikal des zweifach koordinierten Iods abläuft:



X = -OR, Halogen

VI. KONSEQUENZEN DER MECHANISTISCHEN UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE PRÄPARATIVE ANWENDUNG

Da Diaryliodoniumsalze als Arylierungsmittel von einiger Bedeutung sind[2], ist es für die präparative Anwendung erforderlich, die mechanistischen Grundlagen dieser Reaktion zu kennen, um ein Synthesekonzept so anlegen zu können, daß das gewünschte Produkt in optimaler Ausbeute erhalten wird. Daneben ist es zur Lösung der anstehenden Trennprobleme wichtig zu wissen, welche Nebenprodukte gebildet werden.

Es konnte hier gezeigt werden, daß die Reaktion von Iodoniumverbindungen in Abhängigkeit von den angewandten Reaktionsbedingungen bevorzugt gemäß einer nucleophilen Substitution am Aromaten oder aber über einen Radikalmechanismus abläuft, und daß beide Wege in sehr unterschiedlichen Ausbeuten zu denselben Produkten führen.

So hat die homolytisch verlaufende Reaktion der Diaryliodoniumsalze für die Synthese organischer Verbindungen keine Bedeutung, da hier neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur Gemische von Biphenylen entstehen, wie z.B. bei der Reaktion von Diphenyliodoniumchlorid mit Methylat in Aceton als Lösungsmittel. Sie stellt damit in den meisten Fällen eine unerwünschte Nebenreaktion dar.

Führt man die Reaktion mit Alkoholaten jedoch so aus, daß sie überwiegend gemäß einer nucleophilen Substitution abläuft, was durch geeignete Wahl des Lösungsmittels - am besten im jeweiligen Alkohol -, durch niedrige Reaktionstemperatur und unter Umständen durch Zusatz von Radikalfängern wie Diphenylethen[20] erreicht werden kann, so stellt dies eine interessante Methode dar, um in einer zweistufigen Synthese in Ausbeuten zwischen 50 % und 80 % direkt von Aromaten zu Alkylarylethern zu gelangen.

Präparativ besonders interessant erscheint die Synthese sterisch gehinderter Alkylarylether aus Diaryliodoniumsalzen mit Natriumhydroxid im entsprechenden Alkohol. So er-

hält man z.B. bei der Umsetzung von Diphenyliodoniumchlorid mit NaOH in tert-Butanol in 72 %iger Ausbeute Phenyl-tert-butylether. Bis auf die erst kürzlich von Masada[57] beschriebene Methode wurden solche Ether in erheblich niedrigeren Ausbeuten erhalten[58]. Für die Synthese von am Arylrest substituierten Ethern bietet der hier beschriebene Weg den Vorteil, daß nicht vom entsprechenden Phenol ausgegangen werden muß, sondern die Synthese kann auf dem leichter zugänglichen aromatischen Kohlenwasserstoff aufgebaut werden.

Von besonderem präparativem Interesse ist auch die Synthese von Phenol ausgehend von Diphenyliodoniumsalzen, da hier unter Vermeidung der direkten Oxidation von Benzol - die bekanntlich aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit von Phenol in sehr schlechten Ausbeuten verläuft - Phenol aus Benzol dadurch erhalten werden kann, daß dieses zunächst in das Diphenyliodoniumsalz überführt wird[59]. Das hier als Oxidationsvermittler dienende Iodbenzol kann bei der Umsetzung des Diphenyliodoniumsalzes mit Natrium-tert-butylhydroperoxid bzw. Kaliumhyperoxid quantitativ zurückgewonnen werden. Durch die Untersuchungen zur Reaktionsweise der Iodoniumverbindungen mit Nucleophilen konnten die Ausbeuten an Phenol bei dieser Reaktion auf 70 % ebenfalls dadurch gesteigert werden, daß die Reaktion so geführt wurde, daß sie überwiegend gemäß einer nucleophilen Substitution am Aromaten abläuft.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

An Oniumkationen als Modellsubstanzen konnte gezeigt werden, daß die Reaktion zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Teilchen ($A^{\oplus}$ und $B^{\ominus}$) sowohl heterolytisch als auch homolytisch ablaufen kann.

Die mit den Diaryliodoniumsalzen durchgeführten Reaktionen waren:

1. Umsetzung mit Nucleophilen
2. Photochemisch induzierte Homolyse
3. Reduktion mit Metallen

Hierzu wurden unterschiedlich substituierte symmetrische und unsymmetrische Diaryliodoniumsalze in verschiedenen Lösungsmitteln mit Alkoholaten, Peroxylaten und Kaliumsuperoxid umgesetzt und die Produktausbeuten gaschromatographisch bestimmt. Daneben wurde die Reaktion mit Methylat in Aceton als Lösungsmittel direkt im NMR-Gerät - zum Teil in einer eigens dafür entwickelten Durchfluß-Meßanordnung - durchgeführt; die auftretenden CIDNP-Signale wurden zugeordnet und nach den Regeln von Kaptein ausgewertet.

Weiterhin erfolgte die photochemische Umsetzung derselben Iodoniumverbindungen in Methanol und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte. Auch bei dieser Reaktion wurden die bei der Photolyse im NMR-Gerät erhaltenen CIDNP-Signale zugeordnet.

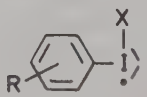
Die bei der Reduktion der Diaryliodoniumsalze auftretende Produktverteilung gab entscheidende Hinweise auch auf den Mechanismus der oben beschriebenen Reaktionen.

Aufgrund der Produktverteilung und der beobachteten CIDNP-Effekte konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen nebeneinander ein heterolytischer Reaktionsmechanismus gemäß einer nucleophilen Substitution am Aromaten und ein Radikalmechanismus ablaufen, wobei die nucleophile Substitution je nach den Reaktionsbedingungen die Haupt- oder Nebenreaktion bildet.

Im Fall der Reaktion der Iodoniumsalze mit Natriumhydroxid in Alkoholen (untersucht wurden Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol) liegt ihr Anteil in Abhängigkeit von der Nucleophilie des durch das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen Alkohol und Natriumhydroxid gebildeten Alkoholates zwischen 50 % und 80 %. Dies ist im Falle der Bildung von Aryl-tert-butylether (72 % Ausbeute) auch in präparativer Hinsicht von Interesse.

Verwendet man bei der Reaktion des Diphenyliodoniumchlorids das Superoxidanion (bzw. tert-Butylhydroperoxid) als Nucleophil, so wird in ca. 70 % (45 %) Ausbeute Phenol gebildet.

Bei der Verwendung von Aceton als Lösungsmittel und Umsetzung mit Natriumhydroxid in Methanol geht der Anteil der Substitutionsreaktion auf 10 % zurück und der Radikalmechanismus wird zur Hauptreaktion. Dies führt nicht zu Ergebnissen, die für die Synthese organischer Verbindungen von Bedeutung sind, da hier nur aromatische Kohlenwasserstoffe und Gemische von Biarylen entstehen. Auf diesem Weg war es jedoch möglich, den Mechanismus der homolytischen Reaktion von Iodoniumverbindungen zu klären und die Existenz eines Radikals des divalenten Iods folgender Struktur zu beweisen:



X = $-\bar{O}CH_3$, Halogene

Auch die Photoreaktion der Diaryliodoniumverbindungen verläuft über eine solche Radikalzwischenstufe (X = Halogene).

Für die Verwendung der Diaryliodoniumsalze als Arylierungsagentien legten die hier durchgeführten Untersuchungen die Bedingungen fest, unter denen bevorzugt Arylierungsprodukte erhalten werden können.

Zum Vergleich der Reaktionsweisen von Oniumverbindungen

mit unterschiedlichen Heteroatomen wurden analoge Untersuchungen an Tetraphenylphosphoniumsalzen durchgeführt. Bei der Reduktion dieser Verbindungen mit Kalium konnte mittels ESR-Spektroskopie der Reaktionsverlauf geklärt werden. Es zeigte sich, daß successive zwei Phenylreste aus dem primär gebildeten Phosphoranylradikal abgelöst werden.

VIII. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die Ausbeuten beziehen sich auf die gereinigten Substanzen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des chemischen Zentralinstituts der Universität Tübingen bestimmt.

An folgenden Geräten wurden die spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt:

Massenspektren

MS 9 der Firma AEI mit direktem Einlaß (Temperatur der Ionenquelle 200° - 300°C, Ionisierungsenergie 70 eV) und Varian MAT 711 (Ionisierungsenergie 70 eV, Probentiegeltemperatur 150° - 200°C)

NMR-Spektren (Routine)

Varian A60 und EM360, Meßtemperatur 37°C und 30°C, innerer Standard Trimethylsilan.
Bruker HFX-90 und WP80, Meßtemperatur 27°C, innerer Standard Trimethylsilan.

NMR-CIDNP-Spektren

Varian A60, Varian HA100[+)], Meßtemperatur (wenn nicht anders angegeben) 30°C, innerer Standard Trimethyl- und Hexamethyldi-silan.
Bruker WH90, Meßtemperatur 27°C, innerer Standard Trimethylsilan; externer D_2O-Lock.

+) Die Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Zürich, Prof. Dr. H. Fischer, durchgeführt.

2. Bestimmung der Reaktionsprodukte

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch auf anderem Wege dargestellte Vergleichssubstanzen und massenspektroskopisch nach vorgeschalteter gaschromatographischer Trennung am GC-MS-System der Firma Varian, Modell MAT 111.

Die Ausbeuten wurden am Carlo-Erba-Gaschromatographen Modell Fractovap 2150 mit Temperaturprogrammer LT 230 bestimmt.

Folgende Trennsäulen fanden Verwendung:

Lfd.Nr.	Material/ Länge	Querschnitt	Trägermaterial	Stationäre Phase
1	Edelstahl 2 m	2.6 mm	Chromosorb WAW/DMCS 80-100 mesh	OV 17 / 3 %
2	"	"	Gaschrom WAW 100 mesh	Carbowax 20M/ 10 %
3	2.5 m	"	Chromosorb WAW/ DMCS: 80-100 mesh	Carbowax 20M/ 3 %
4 a b	0.5 m 2 m	"	-	Porapak Q 100-120 mesh
5	Edelstahl 2.5 m	"	Chromosorb WAW, 80-100 mesh	OV 225 / 3 %
6	Glas 17 m	Kapillare	-	Mit 0.2 % Carbowax 20M dynamisch belegt

Für die auf gepackten Säulen und Kapillaren durchgeführten Trennungen diente ein FID als Detektor. Trägergas war Stickstoff.

Die absoluten Mengen an Reaktionsprodukten wurden mittels Eichgeraden aus Vergleichssubstanzen bestimmt. Aus den Vergleichssubstanzen stellte man dazu eine Verdünnungsreihe im auch bei der Umsetzung verwendeten Lösungsmittel so her, daß mehrere Meßpunkte über und unter der zu erwartenden Konzentration lagen. Zur Korrektur der Einspritzfehler wurde der Lösungsmittelpeak oder zugesetztes Brombenzol als innerer Standard mit ausgewertet.

Die Bestimmung der Peakflächen erfolgte mit einem Integrator der Firma Hewlett Packard, Modell HP 3385 A. Die Fehlergrenze der Bestimmungen beträgt maximal ± 2 %.

3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Diphenyliodoniumsalz 1

a) Iodosobenzol
Behandelt man Iodbenzol in trockenem Chloroform im Eisbad mit Chlorgas, so fällt das Iodosobenzoldichlorid aus[60], das mit wässriger Natriumhydroxidlösung zum Iodosobenzol hydrolysiert wird[61].

b) Aus Iodosobenzol und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man nach einer Vorschrift von Beringer[10a] das Diphenyliodoniumchlorid, -bromid und -iodid.

c) Versetzt man eine Lösung des Diphenyliodoniumchlorids in Methanol/Aceton (1:1) mit der äquimolaren Menge Silberperchlorat (als gesättigte Lösung in Aceton), erhitzt kurz auf 40°C und trennt von dem ausgefallenen Silberchlorid ab, so kristallisiert aus dieser Lösung das Diphenyliodoniumperchlorat in einer Ausbeute von 90 % d. Th. aus.
Schmp.: 129-131°C

Di-(4-methyl-phenyl)-iodoniumsalz 2

a) Das Chlorid, Iodid und Bromid dieses Salzes wird aus Toluol durch Umsetzung mit Kaliumiodat in Essigsäure/Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nach einer Vorschrift von Beringer[10b] erhalten.

b) Bei der Fällung des Chlorids mit NH_4Cl erhält man jedoch in wechselnden Ausbeuten (um 20 % d. Th.) auch das 2,4'-Dimethyl-di-phenyliodoniumchlorid 6, das durch Kristallisation aus einer sehr schnell auf -60°C abgekühlten methanolischen Lösung vom symmetrischen Iodoniumsalz getrennt werden kann.

Schmp.: 177°C

$C_{14}H_{14}ClI$ (344.6):

Ber.: C 48.80 % H 4.09 %

Gef.: C 48.77 % H 4.16 %

^{1}H-NMR (δ_{ppm}): 7.94 und 7.46 (A_2B_2-System, J_{AB}: 8.0 Hz, 4 H),
8.35 bis 7.25 (m, 4 H),
2.37 (s, 3 H), 2.62 (s, 3 H)

Di-(4-tert-butyl-phenyl)-iodoniumchlorid, -perchlorat 3

a) Chlorid

Zu einer gekühlten Mischung von 20.0 g Kaliumiodat, 90 ml Essigsäure, 20 ml Acetanhydrid und 45 ml (0.28 mol) tert-Butylbenzol wird während zwei Stunden, unter Rühren, eine gekühlte Mischung von 20 ml konz. Schwefelsäure und 30 ml Acetanhydrid gegeben. Nach weiteren drei Stunden Rühren im Eisbad und anschließendem Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird von den ausgefallenen anorganischen Salzen abfiltriert und die wässrige Lösung dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 15 g Ammoniumchlorid in Wasser versetzt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, die Mutterlauge mit Ammoniak bis zum Neutralpunkt versetzt und nochmals abgesaugt. Aus der Etherphase wird

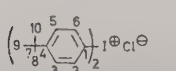
der Ether abgezogen und das verbleibende Öl dreimal mit je 100 ml Wasser eluiert. Die Eluate werden mit Ammoniumchloridlösung (jeweils 10 g in 100 ml Wasser) versetzt, das ausgefallene Produkt abgesaugt.
Die Ausbeute beträgt insgesamt 15 g ≙ 25 % d. Th.
Schmp.: 186-187°C (aus Aceton umkristallisiert)

$C_{20}H_{26}ClI$ (428.8):

Ber.:	C	56.02 %	H	6.11 %
Gef.:	C	55.94 %	H	6.01 %

^{1}H-NMR (CD_3OD, $TMS_{int.}$, δ_{ppm}): 7.86 (q, 8 H, A_2B_2-System)
1.32 (s, 18 H)

^{13}C-NMR (CD_3OD, $TMS_{int.}$)



	C_1	$C_{2/6}$	$C_{3/5}$	C_4	C_7	C_8
δ_{ppm}	114.26	136.14	130.23	157.27	36.0	31.

b) Perchlorat

430 mg (10^{-3} mol) des entsprechenden Chlorids werden in 15 ml Aceton/Methanol (1:1) gelöst und mit einer Lösung von 207 mg (10^{-3} mol) Silberperchlorat in 10 ml Aceton versetzt. Nach kurzem Erhitzen wird von ausgefallenem Silberchlorid abgetrennt. Die verbleibende Lösung wird am Rotationsverdampfer vorsichtig eingeengt, der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und mit Petrolether 60/90 versetzt. Im Kühlschrank fallen über Nacht farblose, nadelförmige Kristalle der gewünschten Verbindung aus.
Ausbeute: 350 mg ≙ 70 % d. Th.
Schmp.: 168°C

$C_{20}H_{26}ClIO_4$ (492.8):

Ber.:	C	48.75 %	H	5.32 %
Gef.:	C	48.45 %	H	5.06 %

Di-(4-methoxy-phenyl)-iodoniumsalze 4

a) Nach einer Vorschrift von P. Block[8b] wird aus Iod-tris-trifluoracetat und Anisol in Acetanhydrid in Gegenwart von Trifluoressigsäure nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches und Fällen mit Kaliumiodid das Iodoniumiodid erhalten.

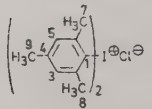
b) Destilliert man jedoch das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch im Vakuum ab, so bleibt ein Öl zurück. Versetzt man dieses Öl mit wenig kaltem Ether, so kristallisiert nach einiger Zeit bei 0°C das Di-(4-methoxy-phenyl)-iodoniumtrifluoracetat aus.
Ausbeute: 55 % d. Th.
Schmp.: 134-136°C
$C_{16}H_{14}F_3IO_4$ (454.2):
Ber.: C 42.31 % H 3.11 %
Gef.: C 42.51 % H 3.13 %

c) Wird das Trifluoracetat in Wasser gelöst und mit einem Überschuß an Ammoniumchlorid versetzt, so kristallisiert aus dieser Lösung das Iodoniumchlorid aus (80 % d. Th.).
Schmp.: 209-210°C
$C_{14}H_{14}ClIO_2$ (376.7):
Ber.: C 44.65 % H 3.75 %
Gef.: C 44.87 % H 3.85 %

Di-mesityliodoniumiodid, -chlorid 5

In Analogie zu der Vorschrift von Beringer werden 0.14 mol (17.0 g) Mesitylen, 10.0 g KIO_3, 45 ml Eisessig und 20 ml Acetanhydrid gut gerührt bei -20°C vorgelegt. Dazu werden im Verlauf von einer Stde. 10 ml konz. H_2SO_4 in 15 ml Acetanhydrid gegeben. Nach Rühren über Nacht (bei Raumtemperatur) wird die Reaktionslösung tropfenweise auf 100 ml Eiswasser gegeben, anschließend wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert.
1/4 der wässrigen Phase versetzt man mit 5 g KI in 10 ml Wasser, das Iodoniumiodid fällt aus.

Ausbeute: 1.5 g (71 % d. Th.)
Schmp.: 106-108°C (aus Methanol umkristallisiert).
3/4 der wässrigen Phase werden mit 10 g NH_4Cl in 30 ml Wasser versetzt. Es bilden sich 2.5 g (12 % d. Th.) des entsprechenden Chlorids.
Schmp.: 147-150°C (aus CH_3OH/Aceton = 1:2)
$C_{18}H_{22}ClI$ (400.5):
Ber.: C 53.60 % H 6.00 %
Gef.: C 53.83 % H 5.90 %
^{1}H-NMR (δ_{ppm}): 7.20(s, 4 H), 2.56 (s, 12 H), 2.33 (s, 6 H)



	C_1	$C_{2/6}$	$C_{3/5}$	C_4	$C_{7/8}$	C_9
δ_{ppm}	119.72	143.44	131.54	144.80	26.19	20.99

Weitere 7.0 g (25 % d. Th.) des Dimesityliodoniumchlorids konnten gewonnen werden, indem man die Etherphase am Rotationsverdampfer einengt, das auskristallisierte Produkt mit Ether wäscht, in wenig Methanol löst und mit wässriger Ammoniumchloridlösung versetzt.

Iodosoaryldiacetate

a) Iodosobenzoldiacetat
Behandelt man Iodbenzol mit 40 %iger technischer Peressigsäure, so erhält man das Iodosobenzoldiacetat[62].

b) 2-Methyl-iodosobenzoldiacetat
In einer zu a) analogen Arbeitsvorschrift wird diese Verbindung erhalten. Dazu legt man 11.0 g (0.05 mol) 2-Iodtoluol bei 30°C gut gerührt vor und addiert während einer Stunde 16 ml (0.13 mol) technische Peressigsäure. Nach zwei Stunden Rühren wird die Reaktionslösung im Eisbad abgekühlt. Nach einiger Zeit fallen farblose Kristalle der gewünschten Verbindung aus.
Ausbeute: 13.0 g (70 % d. Th.)
Schmp.: 144°C (Zersetzung) (Lit. 145-148°C[36a]).
Das Produkt wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt zur Darstellung der Iodoniumverbindung verwendet.

c) 4-Methyl-iodosobenzoldiacetat

Zu der gut gerührten Schmelze von 5.5 g (0.025 mol) 4-Iodtoluol (35°C) werden tropfenweise während einer Stunde 8 ml technische Peressigsäure gegeben. Dann wird bei Zimmertemperatur weitere zwei Stunden gerührt, anschließend im Eisbad langsam abgekühlt. Nach 15 Minuten wird der gebildete farblose Niederschlag scharf abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen über Nacht über Calciumchlorid im Vakuum erhält man 3.5 g (42 % Ausbeute) des gewünschten Produktes.

Schmp.: 165°C (unter Zersetzung)

$C_{11}H_{13}IO_4$ (366.1):

Ber.:	C	39.31 %	H	3.90 %
Gef.:	C	39.19 %	H	3.90 %

Phenyl-4-methoxyphenyl-iodoniumchlorid, -bromid 7

In Abwandlung einer Vorschrift von Beringer[10a] werden 2.1 g (6.5 mmol) Iodobenzoldiacetat und 2.8 g (6.0 mmol) Anisol in 30 ml Acetanhydrid bei -15°C gut gerührt vorgelegt. Dazu werden während 10 Minuten 4 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird die gefilterte Reaktionslösung langsam auf Eis gegeben und zweimal ausgeethert.

1/4 der wässrigen Phase versetzt man mit 5.0 g Ammoniumbromid in 20 ml Wasser. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte wird vom ausgefallenen Iodoniumbromid abgesaugt.

Ausbeute: 620 mg (98 % d. Th.)

Schmp.: 198°C (aus Methanol) (Lit. 185°C [10a]; 176-178°C [39c])

$C_{13}H_{12}BrIO$ (391.0):

Ber.:	C	39.93 %	H	3.09 %	I	32.45 %
Gef.:	C	39.99 %	H	3.14 %	I	32.64 %

Aus 3/4 der Reaktionsmischung konnten mit 5.0 g Ammoniumchlorid und 5.0 g Natriumchlorid in 20 ml Wasser 800 mg (47 % d. Th.) des entsprechenden Chlorids ausgefällt werden.

Schmp.: 186°C

$C_{13}H_{12}ClIO$ (346.6):

Ber.:	C	45.09 %	H	3.49 %	I 36.62 %
Gef.:	C	44.98 %	H	3.56 %	I 37.60 %

Phenyl-mesityl-iodoniumchlorid 8

Analog der Darstellung von 7 wurde aus Iodosobenzoldiacetat und Mesitylen das Iodoniumchlorid 8 in 41 %iger Ausbeute erhalten.

Schmp.: 168°C

^1H-NMR (δ_{ppm}): 8.2 - 7.5 (m, 5 H), 7.3 (s, 2 H)
2.70(s, 6 H), 2.38 (s, 3 H)

$C_{15}H_{16}ClI$ (358.6):

Ber.:	C	50.24 %	H	4.49 %	
Gef.:	C	50.07 %	H	4.47 %	

2,4-Di-tert-butylphenyl-phenyl-iodoniumchlorid, -bromid 9

Beim Versuch der Darstellung des 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-phenyl-iodoniumchlorids aus Iodosobenzoldiacetat und Tri-tert-butylbenzol konnte lediglich das Iodoniumsalz 9 isoliert werden.

In 38 %iger Ausbeute wird aus einem Drittel der Reaktionslösung das Bromid mit Kaliumbromid gefällt (Schmp.: 179-184°C).

Durch Fällung mit Natriumchlorid wird aus dem Rest der Reaktionsmischung das Chlorid in 20 % Ausbeute erhalten.

Schmp.: 195-197°C

^1H-NMR (δ_{ppm}): 8.24 - 8.00 (m, 5 H), 7.76 - 7.33 (m, 3 H)
1.52 (s, 9 H), 1.34 (s, 9 H)

$C_{30}H_{26}ClI$ (428.8):

Ber.:	C	56.02 %	H	6.11 %	
Gef.:	C	55.87 %	H	6.03 %	

4-tert-Butylphenyl-phenyl-iodoniumchlorid 10

Zu 4.2 g (13 mmol) Iodosobenzoldiacetat und 7.0 g (52 mmol) tert-Butylbenzol in 60 ml Acetanhydrid bei -5°C wird während einer Stunde 10 ml konz. Schwefelsäure getropft. Anschließend erhält man bei derselben Aufarbeitung wie in den o.g. Fällen durch Fällung mit Ammoniumchlorid/Natriumchlorid 4.3 g (89 % d. Th.) des Iodoniumchlorids 10.
Schmp.: 189-190°C

^{1}H-NMR (δ_{ppm}): 8.3 - 7.5 (m, 9 H), 1.33 (s, 9 H)

$C_{16}H_{18}ClI$ (372.7):

Ber.:	C	51.57 %	H	4.87 %
Gef.:	C	51.46 %	H	4.75 %

2-Methylphenyl-phenyl-iodoniumchlorid 11

Zu einer gut gerührten Suspension von 8.4 g (25 mmol) 2-Methyliodosobenzoldiacetat und 7.8 g (100 mmol) Benzol in 125 ml Acetanhydrid werden bei 0°C 20 ml konz. Schwefelsäure gefügt. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei -5°C wird bei Zimmertemperatur über Nacht weitergerührt, dann auf Eis gegeben und die wässrige Phase zweimal ausgeethert (je 50 ml Ether). Nachdem in der Wasserphase 10 g Kochsalz gelöst worden sind, wird sie auf die Hälfte eingeengt. Im Kühlschrank fallen dann nach zwei Tagen 3.8 g (46 % d. Th.) des gewünschten Produktes aus.
Schmp.: 189°C (aus Methanol) (Lit. 177-178°C [10c])

^{1}H-NMR (δ_{ppm}): 8.5 - 7.6 (m, 9 H), 2.65 (s, 3 H)

$C_{13}H_{12}ClI$ (330.6):

Ber.:	C	47.23 %	H	3.66 %
Gef.:	C	47.44 %	H	3.75 %

4-Methylphenyl-phenyl-iodoniumchlorid, -bromid 12

2.2 g (6.5 mmol) des 4-Methyliodosobenzoldiacetats und 2.0 g (26 mmol) Benzol werden in 30 ml Acetanhydrid bei -5°C mit 4 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird wie bei 11 aufgearbeitet.

a) Chlorid

Ausbeute: 880 mg (41 % d. Th.)

Schmp.: 201-202°C (Lit. 197-199°C [10c])

^{1}H-NMR (δ_{ppm}): 8.3 - 7.1 (m, 9 H), 2.22 (s, 3 H)

$C_{13}H_{12}ClI$ (330.6):

Ber.:	C	47.23 %	H	3.66 %
Gef.:	C	47.22 %	H	3.74 %

b) Bromid

Ausbeute: 1.6 g (68 % d. Th.)

Schmp.: 195-196°C (Lit. 176-177°C [10a], 183-184°C [63])

$C_{13}H_{12}BrI$ (375.05):

Ber.:	C	41.63 %	H	3.23 %
Gef.:	C	41.51 %	H	3.20 %

Triphenyliod 13 [13]

Ausgehend von Diphenyliodoniumchlorid 1, das in einem Schlenkrohr in absolutem Ether bei -70°C unter Stickstoff als Schutzgas mit salzfreiem Phenyllithium[64] umgesetzt wird, erhält man Verbindung 13. Beim Absaugen von 13 verpufft dieses unter Rauchentwicklung.

Versuche zur Darstellung stabilerer Triaryliodverbindungen

Analog der von Wittig und Clauß[13] gegebenen Arbeitsvorschrift werden die Diaryliodoniumsalze der Tab. 11 mit verschiedenen Aryllithiumverbindungen in absolutem Ether bei -70°C umgesetzt. Alle so erhaltenen Triaryliodverbindungen sind jedoch bei Zimmertemperatur nicht stabil.

Tabelle 11

Diaryliodoniumchlorid	+ Aryllithium[+)]	→ Triaryliod
1	4-Methoxyphenyl-lithium	14
2	Phenyllithium	15
4	Phenyllithium	16
4	4-Methoxyphenyl-lithium	hier fand keine Umsetzung statt
3	Phenyllithium	17
5	Mesityllithium	es wurde kein Trimesityliod gebildet

+) Die lithiumorganischen Verbindungen wurden aus frisch geraspelten Lithiumschnitzeln und den entsprechenden Bromverbindungen erhalten[65]. 0.2 molare Ansätze in 200 ml absolutem Ether ergaben Lösungen mit der Normalität 0.8 bis 1.0.

Tetraphenylphosphoniumiodid 18

Erhitzt man Triphenylphosphin und Brombenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator, so erhält man nach Fällung mit Kaliumiodid Verbindung 13.
Schmp.: 339-342°C (aus Methanol) (Lit. 333-343°C [14])

Phenyldiazoniumtetrafluoroborat 19 [15]

4.0 g Anilin in 20 ml 20 %iger Salzsäure werden bei 0°C mit 3.0 g Natriumnitrit in 24 ml Wasser diazotiert. Die filtrierte Lösung versetzt man mit 7.2 g Natriumtetrafluoroborat in 18 ml Wasser. Nach 30 Minuten wird vom ausgefallenen Salz abgesaugt und dieses mit wenig kaltem Methanol und Ether gewaschen. Anschließend wird im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.
Ausbeute: 7.5 g (89 % d. Th.)
Schmp.: 110°C (unter Zersetzung)

4. Darstellung der Vergleichsverbindungen zu den Reaktionsprodukten aus 1 - 19

4-tert-Butyl-phenyl-methylether 20 [66]

Eine Aufschlämmung von 75.0 g (0.5 mol) 4-tert-Butylphenol und 40.0 g (1 mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser wird hergestellt. 90.0 g (0.75 mol) Dimethylsulfat werden in diese Mischung eingerührt, wobei die Temperatur unter 20°C gehalten wird, bis die exotherme Reaktion beendet ist. Überschüssiges Dimethylsulfat wird durch Erhitzen auf 90°C während zwei Stunden zersetzt. Die obere Schicht der Reaktionsmischung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum fraktioniert.
Ausbeute: 58.0 g (70 % d. Th.)
Kochpunkt: 223°C (760 Torr)
Analog dieser Vorschrift wurden auch die Phenylmethylether 21 - 23 erhalten.

Phenyl-tert-butylether 24

In Abwandlung der von D.R. Stevens[17] beschriebenen Darstellung werden 30.0 g Phenol mit 0.05 g konz. Schwefelsäure versetzt und auf 50°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird eine Stunde lang Isobuten in das Gemisch eingeleitet. Nun wird auf 8°C abgekühlt (die Mischung wird nicht mehr fest) und bei dieser Temperatur weitere 6 Stunden Isobuten eingeleitet. Die Reaktion wird mittels DC verfolgt; nach der angegebenen Zeit hat das Phenol nahezu quantitativ reagiert. Es waren 22.7 g Isobuten aufgenommen worden. Die Reaktionslösung wird mit 100 ml 10 %iger NaOH versetzt und ausgeethert. Nach Trocknen und Abziehen des Ethers wird im Vakuum destilliert. Bei 68-70°C gehen 1.3 g der gewünschten Verbindung über (Lit.: 72.5°C / 16 Torr)[57].
Ausbeute: 3.1 % (Lit. 35.7 %)[17]
Führt man diese Reaktion bei höherer Temperatur und größerer Menge an katalysierender Schwefelsäure durch, so entsteht 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenol, das auch bei dieser Re-

aktionsführung in höherer Ausbeute als das gewünschte Produkt entstand. In der verwendeten US-Patentvorschrift war keine weitere Charakterisierung der Substanz angegeben, deshalb wurden folgende Methoden zur Identifizierung der Verbindung angewandt:

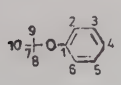
$C_{14}H_{14}O$ (150.2):

Ber.: C 79.90 % H 9.39 %

Gef.: C 79.77 % H 9.23 %

M^+: 150 (Massenspektrum)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, $TMS_{int.}$)



	C_1	$C_{3/5}$	$C_{2/6}$	C_4	C_7	$C_{8/9/10}$
δ_{ppm}	155.5	128.8	124.2	123.3	78.2	28.9

4-tert-Butyl-iodbenzol 25

a) 4-tert-Butyl-nitrobenzol
Aus tert-Butylbenzol erhält man nach einer Vorschrift von Craig[18] durch Nitrierung ein Gemisch aus tert-Butylnitrobenzolen, das destillativ getrennt wird.

b) 4-tert-Butylaminobenzol
Die Hydrierung von a) an Platindioxid mit Wasserstoff führt zum Amin.

c) 4.0 g (0.027 mol) 4-tert-Butyl-aminobenzol b) werden in 12 ml Salzsäure und 12 ml Wasser sowie 25 g Eis gelöst. Sobald die Temperatur unter 5°C gefallen ist, wird unter Rühren eine Lösung von 1.95 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser zur Reaktionsmischung gegeben. Die Zugabe erfolgt so, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 10°C steigt. Die letzten 5 % werden langsam zugegeben und die Mischung ab und zu mit Iod-Stärkepapier auf Überschuß an salpetriger Säure geprüft. Nach Abschluß der Zugabe wird noch 10 Minuten weitergerührt, (27 mmol) Kaliumiodid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht stehen gelassen. Anschließend wird die Mischung auf 100°C erhitzt, bis sich kein Gas mehr ent-

wickelt. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Lösung mehrfach ausgethert, der Ether abgezogen und das verbleibende Öl durch Säulentrennung (Kieselgel der Firma MN, Korngröße 0.063 - 0.2 mm/PE 60/90) gereinigt.
Ausbeute: 2.5 g (37 % d. Th.)

^{1}H-NMR (CCl_4. $TMS_{int.}$, δ_{ppm}): 7.32 (q, 4 H, A_2B_2-System),
1.29 (s, 9 H)

Iodmesitylen 26

Die Thermolyse des Dimesityliodoniumiodids 5 in einem Ölbad von 250°C mit anschließender Säulentrennung (Kieselgel MN 60 / PE 60/90) ergab in 60 % Ausbeute Iodmesitylen.
Schmp.: 29°C (Lit. 30.5°C [67])

4,4'-Di-tert-butyl-biphenyl 27

Die Darstellung erfolgt aus Biphenyl und tert-Butyl-chlorid in Nitromethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach einer Vorschrift von M.D. Curtis[68]. Die Reinigung wird in Änderung der Vorschrift durch Säulentrennung vorgenommen (Kieselgel MN 60 / PE 60/90).
Schmp.: 130°C (Lit. 128-129°C [68])

^{1}H-NMR (CCl_4/$TMS_{int.}$, δ_{ppm}): 7.44 (s, breit, 8 H)
1.37 (s, 18 H)

5. Umsetzung der Diaryliodoniumsalze mit Nucleophilen

a) Umsetzung mit Natriumhydroxid in Methanol

Jeweils 1 mmol des Iodoniumsalzes wird in 25 ml Methanol gelöst und unter Stickstoff mit dem doppelten Äquivalent (0.08 g) Natriumhydroxid versetzt. Bei Zimmertemperatur wird weitere zwei Stunden unter Stickstoff gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Die Umsetzung war nach dieser Zeit in jedem Fall vollständig verlaufen. Die gaschromatographische Bestimmung erfolgt direkt aus der Reaktionslösung.
Die beste Trennung der niedrig siedenden Komponenten erhält man auf Säule 2 (bzw. 3). Die Auftrennung und Bestimmung der Biphenyle wird auf Säule 1 vorgenommen. Zur Kontrolle, ob bei der Reaktion eventuell Isomere gebildet werden, wird das Reaktionsgemisch - nach vorheriger Filtration über Kieselgel - kapillargaschromatographisch (Säule 6) untersucht.

b) Umsetzung des Diphenyliodoniumchlorids 1 in Ethanol und Isopropanol

317 mg (1 mmol) 1 werden in 25 ml des entsprechenden Alkohols suspendiert und unter Stickstoff mit 0.1 g fein zerriebenem Natriumhydroxid versetzt. Bis zur vollständigen Umsetzung wird zwei Tage bei Zimmertemparatur gerührt. Die gaschromatographische Bestimmung der Reaktionsprodukte (Säule 4 zur Bestimmung von Benzol neben Isopropanol, sonst Säule 3 und 1 wie bei a)) erfolgt ebenfalls direkt aus dem Reaktionsgemisch.

c) Reaktion von 1 mit Natriumhydroxid in tert-Butanol

1.6 g (5 mmol) des Iodoniumsalzes werden in 25 ml tert-Butanol emulgiert. Dazu wird während einer Stunde eine Emulsion von 0.01 mol Natriumhydroxid in 25 ml tert-Butanol, unter Spülen mit Stickstoff, gegeben. Da sich sowohl das Iodoniumsalz als auch das Natriumhydroxid

schlecht in tert-Butanol lösen, rührt man vier Tage. Nach Abfiltrieren der Lösung von den Festprodukten, die als Natriumhydroxid identifiziert wurden, erfolgt die gaschromatographische Untersuchung der klaren Lösung (Säule 2).

c) Als Blindprobe wurde das Iodoniumchlorid 1 ohne Zusatz von Natriumhydroxid in Methanol und tert-Butanol unter gleichen Bedingungen behandelt. Nach Abtrennen der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung konnten in der Lösung in keinem Fall Produkte nachgewiesen werden.

e) Reaktion des Diphenyliodoniumchlorids 1 mit Salzen des tert-Butylhydroperoxids

Darstellung des Natriumsalzes[69] des tert-Butylhydroperoxids

Eine 50°C warme Lösung von Natriumhydroxid in tert-Butanol wird mit einem Überschuß von tert-Butylhydroperoxid (EGA) umgesetzt. Bei Raumtemperatur fällt das fein kristalline Salz aus, das abfiltriert, mit Petrolether (60/90) mehrmals gewaschen und anschließend vorsichtig im Vakuum getrocknet wird.
Der Peroxidgehalt wurde iodometrisch auf 64.5 % bestimmt.

Darstellung des Bariumsalzes[69] des tert-Butylhydroperoxids

2.5 g Bariumoxid werden mit 7.5 g etwa 60 %iger tert-Butylhydroperoxidlösung zur Reaktion gebracht. Die entstehende breiige Mischung wird scharf abgesaugt und mehrmals mit Petrolether (60/90) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 3.5 g (33 % d. Th.) des Bariumsalzes mit einem Peroxidgehalt von 100 %.

Das Kaliumsalz konnte nur mit einem Peroxidgehalt von 2.2 % erhalten werden[70] und wurde daher für die weiteren Untersuchungen nicht verwendet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift der Umsetzung von 1

Zu 320 mg (1 mmol) Diphenyliodoniumchlorid in 50 ml absolutem Lösungsmittel werden unter Stickstoff etwa 2 mmol (bezogen auf den Peroxidgehalt) des entsprechenden Salzes des tert-Butylhydroperoxids gegeben. In einigen Fällen (siehe Tab. 4, S. 22) wird die Umsetzung in Gegenwart von Radikalfängern (als 0.02 bzw. 0.2 molare Lösung) durchgeführt. Der Ansatz wird jeweils über Nacht gerührt, dann mit verdünnter HCl angesäuert und ausgeethert. Die Etherphase wird direkt im Gaschromatographen untersucht (Säule 1).

f) Umsetzung der Diaryliodoniumchloride mit KO_2

Jeweils 1 mmol der Iodoniumverbindung werden im 40 ml absolutem Benzol (bzw. Tetrahydrofuran) suspendiert und unter Stickstoff mit einem Überschuß fein zerriebenem Kaliumsuperoxid (Ventron) versetzt. Anschließend wird über Nacht gerührt, dann mit Wasser versetzt und mit n/10-HCl angesäuert. Die Reaktionslösung wird mehrmals ausgeethert, anschließend aus der Etherphase durch Destillation der Ether und die Hauptmenge an Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in wenig Ether aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.
Führt man die Reaktion von 1 mit KO_2 in Benzol unter Argon in einem durch ein Septum verschlossenen Gefäß durch, so kann durch massenspektroskopische Untersuchung des Gasraumes (vor der Hydrolyse) festgestellt werden, daß bei der Reaktion Sauerstoff gebildet wird.
Als Blindprobe wird Benzol mit KO_2 unter gleichen Bedingungen behandelt. Hier kann sowohl die Bildung von Sauerstoff als auch von Phenol ausgeschlossen werden.

6. Photochemische Reaktion der Diaryliodoniumsalze

Allgemeine Arbeitsvorschrift

2.5 mmol des entsprechenden Diaryliodoniumsalzes werden in 40 ml absolutem Methanol gelöst und in folgender Apparatur (Abb. 9) unter Stickstoff als Schutzgas belichtet. Auf Grund der Löslichkeit wurde lediglich das Iodoniumsalz 1 in 40 ml Aceton/Methanol (1:1) umgesetzt:

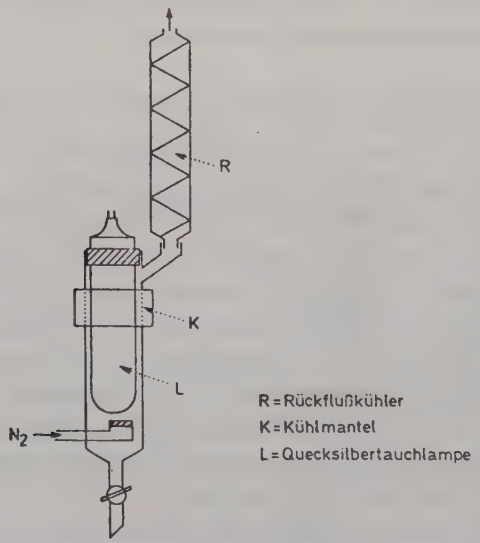


Abb. 9

Die durchschnittlich bis zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsverbindung benötigte Belichtungszeit beträgt eineinhalb Stunden. Die Reaktionslösung wird anschließend auf 50 ml aufgefüllt (Spülen des Reaktionsgefäßes) und die Produktverteilung gaschromatographisch (Säule 3) bestimmt. Anschließend wird die Reaktionslösung im Vakuum destilliert und der Rückstand (Bi- und Polyarylverbindungen) gewogen.

7. Reduktion von 1 und 18 mit Kalium

Voraussetzung für die Darstellung und ESR-Untersuchung von Radikalen ist das Arbeiten unter möglichst vollständigem Ausschluß von Sauerstoff. Sauerstoff-freie Lösungsmittel werden am besten mit einer Apparatur nach Abb. 10 erhalten[71].

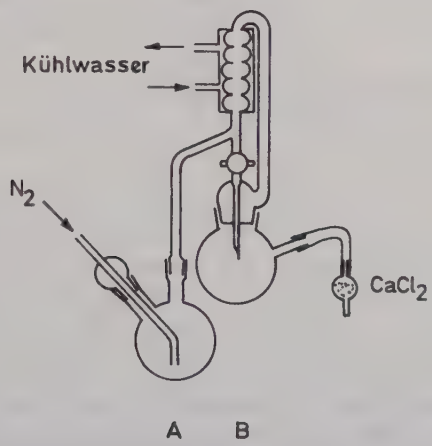


Abb. 10

Das absolute Lösungsmittel - hier Tetrahydrofuran - wird unter Stickstoff in den Kolben A eingefüllt. Bei geschlossenem Hahn wird nun das Lösungsmittel durch Erhitzen von Kolben A am Rückfluß gekocht, wobei die gesamte Apparatur von Stickstoff durchspült wird, der durch das Trokkenrohr entweicht. Nach etwa 30 min fängt man das Destillat durch Öffnen des Hahns in Kolben B auf, aus dem es durch das Ansatzrohr mit einer stickstoffgefüllten Pipette entnommen wird.

Die Reduktion mit Kalium wird in einer Apparatur nach Abb. 11 [71] durchgeführt.

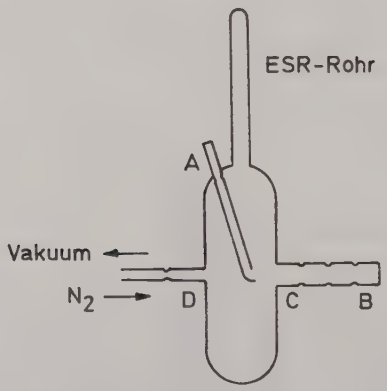


Abb. 11

Nach Verschließen der Apparatur bei A und B mit Gummistopfen wird diese durch wiederholtes Evakuieren, Befächeln mit der Flamme und Einströmenlassen von Stickstoff von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Im Stickstoffgegenstrom füllt man bei A das zu reduzierende Salz und entgastes THF ein und schmilzt nach Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff bei A ab. Nun bringt man ein Stückchen entkrustetes und mit Filterpapier getrocknetes Kalium in das zweite Segment des langen Ansatzrohres und schmilzt bei B ab. Nach Abkühlen der Schmelzstelle wird mit der Ölpumpe evakuiert und das Kalium durch Erhitzen mit einer entleuchteten Flamme in das nächste Segment überdestilliert und wieder abgeschmolzen. Dies wird zweimal wiederholt, so daß das Kalium bei C einen Spiegel an der Wand bildet. Nun wird bei D abgeschmolzen. Nach Abkühlen der Schmelzstellen und Auftauen der Lösung wird das Salz durch Schütteln mit dem Kaliumspiegel in Reaktion gebracht und im ESR unter-

sucht. Anschließend wird die Reaktionslösung erneut eingefroren, das Gefäß geöffnet und aufgetaut. Die Reaktionslösung wird hydrolysiert, mit n/10-HCl angesäuert und ausgeethert. Nach vorsichtigem Einengen der Etherphase werden die gelösten Produkte gaschromatographisch bestimmt.

8. CIDNP-Untersuchungen während der Reaktion der Iodoniumsalze mit NaOH/CH_3OH

a) Arbeitstechnik

^{1}H-Untersuchungen am Varian-Gerät A-60

Die zu untersuchenden Diaryliodoniumsalze werden in Aceton suspendiert,wobei die Konzentration ca. 0.5 molar gewählt wird. Zunächst wird das Spektrum der jeweiligen Iodoniumsalzlösung aufgenommen. Das Probenröhrchen bleibt dann im Magneten des NMR-Spektrometers, während 10 Tropfen einer mit NaOH gesättigten methanolischen Lösung schnell mit einer Injektionsspritze in das Probenröhrchen gegeben werden. Nun wird sofort das NMR-Spektrum an der Stelle der erwarteten Reaktionsprodukte - aromatischer Kohlenwasserstoff, Iodaren und Aryl-methylether - wiederholt abgefahren. Nachdem die CIDNP-Effekte abgeklungen sind, werden die authentischen Produkte nacheinander zu der Reaktionslösung zugemischt, so daß eine sichere Zuordnung der NMR-Signale gewährleistet ist.

^{1}H-PFT-Untersuchungen am Bruker-WH-90

Hier wird im Gegensatz zum continuous-wave-Verfahren das Iodoniumsalz in Aceton/Methanol (2:1) gelöst ($\sim$ 0.025 molare Lösung) und die Lösung kurz von dem Meßpunkt des NMR-Gerätes in einem y-Mischer mit der methanolischen Natriumhydroxidlösung vermischt. Den appa-

rativen Aufbau zeigen die Abb. 12 bis 14.

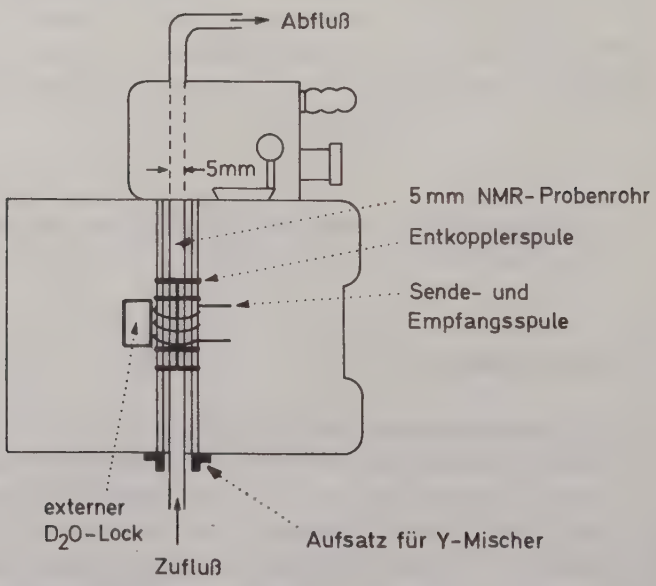


Abb. 12: Der Flow-Probenkopf wurde in Zusammenarbeit des Arbeitskreises von Prof. Dr. E. Bayer, Tübingen, und der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe, entwickelt.

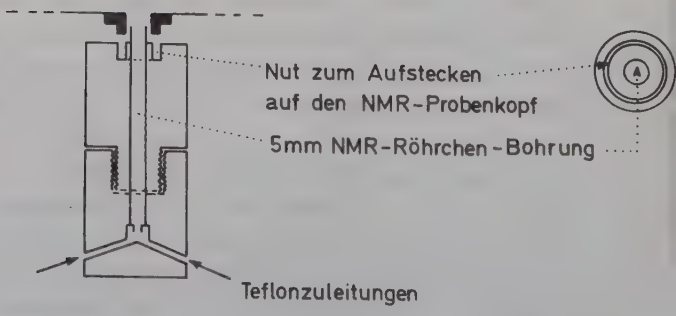


Abb. 13: Y-Mischer

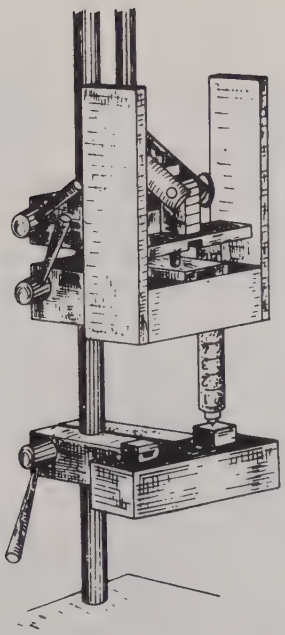


Abb. 14: Dosiervorrichtung

Abb. 15 zeigt ein zur Bestimmung der Spektrenqualität aufgenommenes Testspektrum von Benzol/TMS in Acetonitril. Auf eine Rotation des Röhrchens wurde verzichtet.

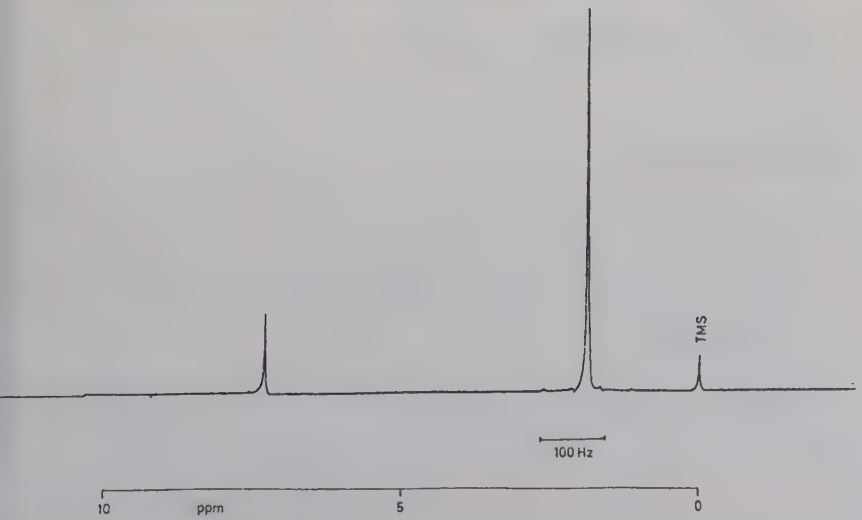


Abb. 15

Zur Festlegung der Mischungsverhältnisse, der Zahl der Scans und des Pulswinkels wurden CIDNP-Untersuchungen bei der Zersetzung von Phenyldiazoniumtetrafluoroborat vorgenommen. Als optimale Bedingungen wurden ermittelt: 1 Scan, Pulswinkel 9 µs, Mischung der Reaktionskomponenten im Verhältnis 5:1 (Diazoniumsalz/methanolische NaOH). Das so erzielte Testspektrum zeigt Abb. 16.

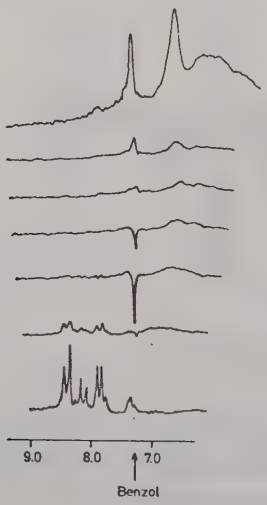
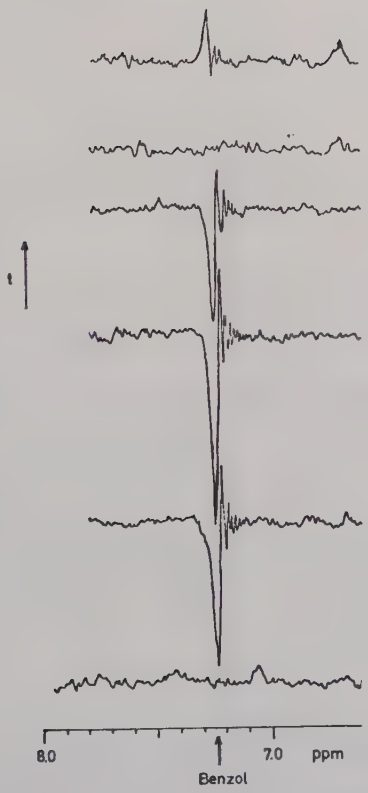


Abb. 16
$\text{Ø}N_2^+BF_4^-$ + $NaOH/CH_3OH$

b) Meßergebnisse

Die abgebildeten Spektren wurden am NMR-Gerät der Firma Varian, Modell A60, aufgenommen.
Abb. 17 zeigt die NMR-Spektren, die im Verlauf der Umsetzung von Phenyl-mesityl-iodoniumchlorid 8 aufgenommen wurden.



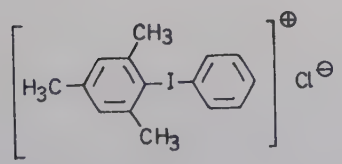


Abb. 17: in Aceton + NaOH in CH_3OH (δ_{ppm} bezogen auf TMS)

Die während der Umsetzung von 4-Methylphenyl-phenyl-iodoniumchlorid 12 mit Natriumhydroxid/CH_3OH erhaltenen Spektren sind in Abbildung 18 dargestellt.

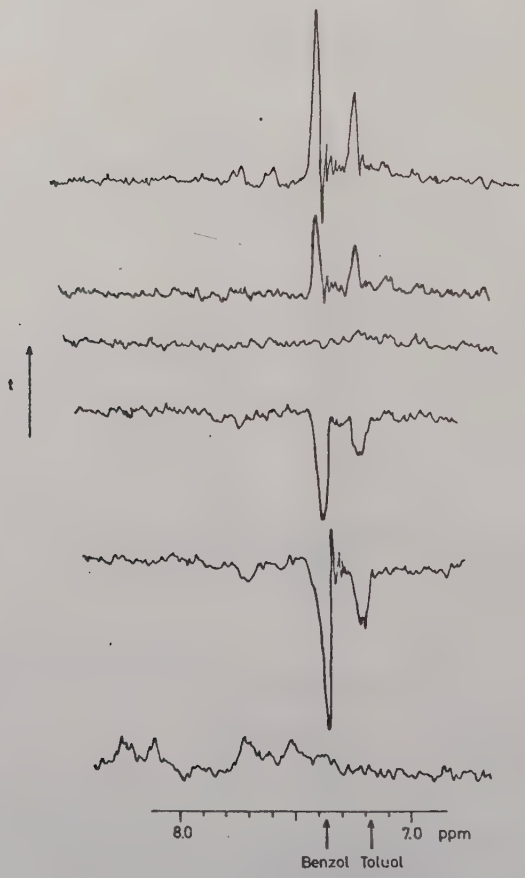
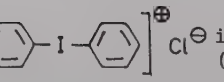
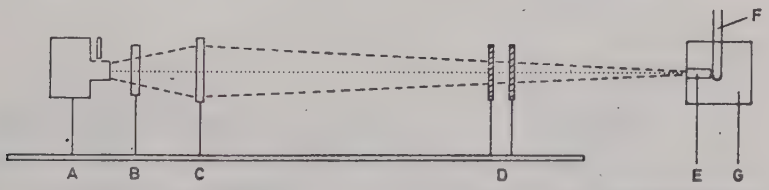


Abb. 18:  in CH_3OH/Aceton + NaOH/CH_3OH (δ_{ppm} bezogen auf TMS)

9. CIDNP-Untersuchungen während der photochemischen Umsetzung der Diaryliodoniumsalze

a) Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine gesättigte Lösung der Diaryliodoniumsalze in Methanol-d_4/Aceton (1:2) wurde mit Helium begast und dann in einem Quarz-NMR-Röhrchen im Magnetfeld des NMR-Spektrometers (Varian HA100) 50 bis 70 s mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (ungefiltert $\lambda > 250$ nm) bestrahlt. Der Aufbau der verwendeten Meßanordnung ist in Abb. 19 schematisch dargestellt[72].



A: Quecksilberhochdrucklampe 1 kW mit ferngesteuerter Verschlußklappe

B: Quarzküvette von im IR absorbierender Flüssigkeit durchflossen

C: Quarzlinse

D: Gitter zur Abschwächung

E: Lichtleiter

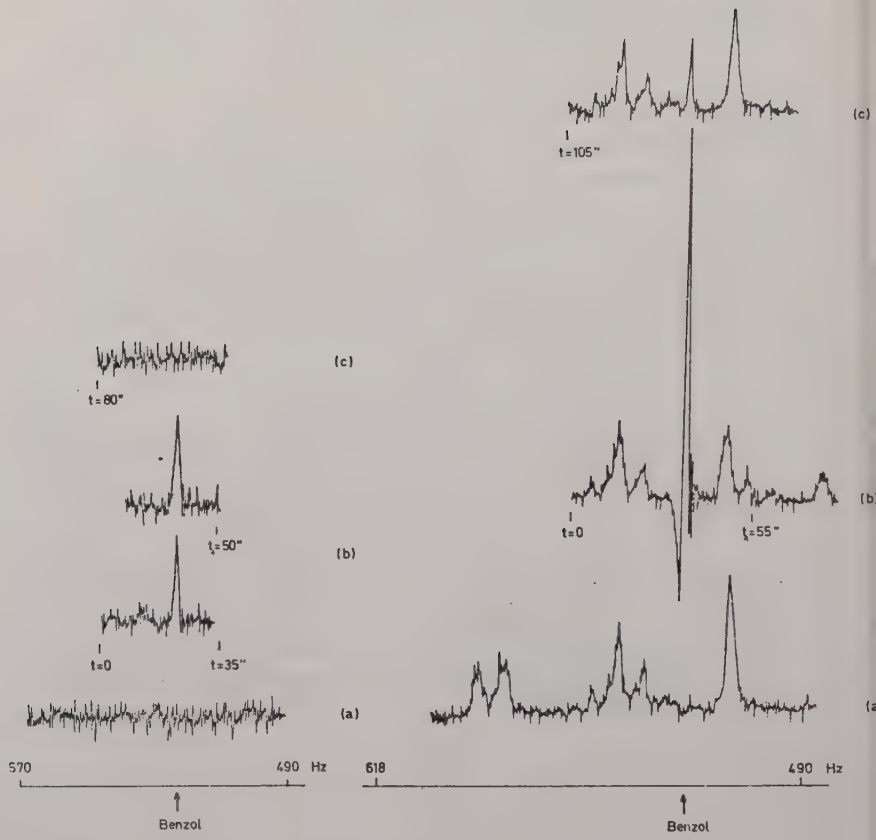
F: Quarz NMR-Röhrchen

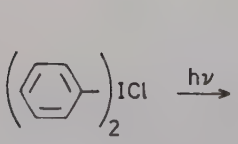
G: Insert des NMR-Spektrometers

Abb. 19

b) Meßergebnisse

Die im zeitlichen Verlauf der Reaktion des Diphenyliodoniumchlorids 1 aufgenommenen NMR-Spektren zeigt Abb. 20, die bei der Bestrahlung des Phenyl-Mesityliodoniumchlorid 8 aufgenommenen Spektren sind in Abb. 21 (Lock-Signal war jeweils Aceton, die Werte in H_2 sind bezogen auf Aceton = 0 H_2) und die während der Reaktion des Dimesityliodoniumchlorids 5 in Abb. 21 dargestellt.





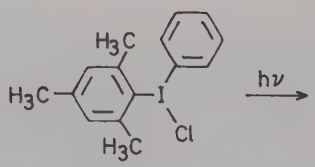
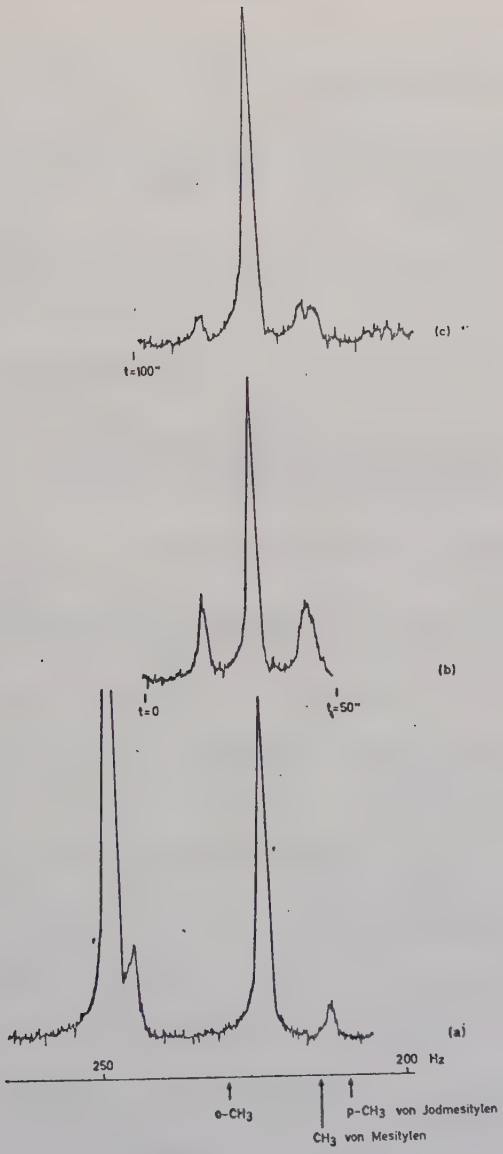


Abb. 20

Abb. 21

a) Spektrum vor Bestrahlung
b) t = 0 Beginn der Bestrahlung, t_1 Ende der Bestrahlung
c) Spektrum nach der Bestrahlung



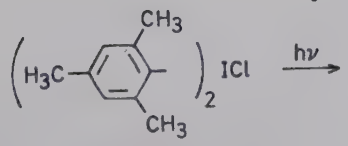


Abb. 21:

Innerer Standard (und Locksignal) ist hier Hexamethyldisilan.

IX. LITERATURVERZEICHNIS

1. K.A. Bilevich und O.Yu. Okhlobystin, Russ. Chem. Rev. 37, 954 (1968)

2. Eine vollständige Zusammenfassung der Literatur bis 1974 findet sich in G.A. Olah, Haloniumions, John Wiley & Sons, New York (1975)
   a. M.C. Caserio, D.L. Glukser und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 81, 336 (1959)
   b. A.I. Levit, I.S. Korostyschewski und I.P. Gragerov, Zh. Org. Khim. 6, 1878 (1970)

3. R. Sammler, Diplomarbeit Tübingen

4. G.N. Perskin, N.A. Novitskaya, S.N. Milovanova und T.N. Zykova, Med. Parazitol. Parazit. Bolez. 40, 78 (1971)

5. Dow Chemical Comp., Neth. Appl.7 601, 802 (1977)
   C.A. 88: 169951p

6. Imperial Chemical Industries Ltd., Japan, Kokai 77, 122, 324 (1977)
   C.A. 88: 169953r

7. Glaxo Laboratories Ltd., Fr. Demande 2, 204, 404 (1974)
   C.A. 81: 169535m

8a. H. Hoffelner, H. Schneider und H. Wendt, Chem. Ztg. 102, 53 (1978)
   b. P. Block, J. Med. Chem. 19, 1067 (1976)

9a. G.H. Smith, U.S.-Pat. 3, 741, 769 (1973)
   C.A. 79: 151655c
   b. J.V. Crivello, J.H. Lam, Ger. Offen. 2, 754, 853 (1978)

10a. F.M. Beringer, M. Drexler, E.M. Gindler, Ch.C. Lumpkin, J. Am. Chem. Soc. 75, 2705 (1953)
b. F.M. Beringer, R.A. Falk, M.Karilyn, I. Lillier, G. Masulla, M. Mausner und E. Sommer, Ibid. 81, 342 (1959)
c. K.M. Lancer und G.H. Wiegand, J. Org. Chem. 41, 3360 (1976)

11. G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 94, 6220 (1972)

12a. A.N. Nesmeyanov, T.P. Tolstaya, A.V. Petrakov und A.N. Gol'Tsev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 238, 1109 (1978)
b. dto, Dokl. Akad. Nauk SSSR 235, 591 (1977)

13a. G. Wittig und K. Klauß, Liebigs Ann. Chem. 578, 141 (1952)
b. K. Klauß, Chem. Ber. 88(5), 268 (1955)

14. D. Chatt und E.G. Mann, J. Chem. Soc. 1192 (1940)

15. M. Bloch, H. Masso und U.J. Záhorszky, Angew. Chem. 81, 392 (1969)

16. Organikum, S. 222, 9. Auflage (1970)

17. D.R. Stevens und R.S. Bowmann, U.S.-Pat. 2, 655, 546 (1953)

18. D. Craig, J. Am. Chem. Soc. 57, 195 (1935)

19a. R.C. Bergstrom, R.G.M. Landells, G.H. Wahl jr. und H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc. 98, 3301 (1976)
b. H. Zollinger, Accounts Chem. Res. 6, 335 (1973)

20a. J.J. Lubinkowski, J.W. Knapzyk, J.L. Calderon, L.R. Petit und W.E. McEwen, J. Org. Chem. 40, 3010 (1975)

b. W.E. McEwen, J.J. Lubinkowski und J.W. Knapzyk, Tetrahedron Lett. 3301 (1972)

21. I.P. Gragerov, A.F. Levit, L.A. Kiprianova und A.L. Buchachenko, Org. Magn. Res. 5, 445 (1973)

22. K.A. Bilevich, N.V. Bubnov, N.T. Joffe, M.J. Kalinkin, O. Okhlobystin und P.W. Petrowsky, Iz. Akad. Nauk, SSSR 1814 (1971)

23. J.B.S. Bonilha, N. Petragnani und V.G. Toscano, Chem. Ber. 111, 2510 (1978)

24. C. Rückhard und C.C. Tan, Chem. Ber. 103, 1774 (1970)

25. A. Rieker und P. Niederer, unveröffentlichte Ergebnisse

26. I. Rosenthal und A. Frimer, Tetrahedron Letters 32, 2805 (1976)

27. E. Glyde und R. Taylor, J. Chem.Soc. Perkin II 1977, 678

28. G.A. Olah, T. Sakabibava und G. Asensio, J. Org. Chem. 43, 463 (1978)

29a. R. Kaptein und L.J. Oosterhoff, Chem. Phys. Letters 4, 195, 214 (1969)

b. G.L. Closs, J. Am. Chem. Soc. 91, 4552 (1969)

30. R. Kaptein, Chem. Commun. 732 (1971)

31a. S. Berger, S. Hauff, P. Niederer und A. Rieker, Tetrahedron Letters 2581 (1972)
b. A. Rieker, Ind. Chim. Belg. 36, 1078 (1971)
c. A. Rieker, P. Niederer und D. Leibfritz, Tetrahedron Letters 4287 (1969)

32. H. Suhr, Anwendung der Kernresonanzspektroskopie in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1965)

33. T.J. Broxton, D.M. Muir und A. Parker, J. Org. Chem. 40, 3230 (1975)
A.S. Parker, Chem. Rev. 69, 1 (1969)

34. O.A. Ptitsyna, G.G. Latiev, V.N. Kirshchenko und O.A. Reutov, Iz. Akad. Nauk, SSSR, 955 (1967)
C.A. 67: 111869t (1967)

35. G.L. Closs in "International Union of Pure and Applied Chemistry", Boston, USA, Volume 4, 19 (1971)

36. Pretsch, Clerc, Seibl, Simon "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1976

37. E. Lippmaa, T. Pehk, A.L. Buchachenko und S.V. Rykov, Chem. Phys. Letters 5, 521 (1970)

38. F.M. Beringer, M. Drexler, E.M. Gindler und C.C. Lumpkin, J. Am. Chem. Soc. 75, 2708 (1953)

39a. Y. Yamada und M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1860 (1972)
b. Y. Yamada und M. Okawara, Ibid 45, 2515 (1972)
c. K.M. Lancer und G.A. Wiegand, J. Org. Chem. 41, 3360 (1976)

40. T.L. Khotsyanova, Kristallografiya 2, 51 (1957)

41. E. Berliner und L.C. Monash, J. Am. Chem. Soc. 74, 1574 (1952)

42. R.J. Gillespie, Angew. Chemie 79, 885 (1967)

43. D.L. Le Count und J.A.W. Reid, J. Chem. Soc., C, 1298 (1967)

44. F.M. Beringer und R.A. Falk, J. Chem. Soc. 4442 (1964)
S.A. Mc Neely und P.J. Kropp, J. Am. Chem. Soc. 98, 4319 (1976)
S. Hoz und J.F. Bunnett, J.Am. Chem.Soc. 99, 4690 (1977)

45. J.I.G. Codogan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1072 (1975)

46a. J.W. Knapzyk, J.J. Lubinkowski und W.E. McEwen, Tetrahedron Letters 3739 (1972)
b. D.L.D. Forster, P.D. Hobbs und P.G. Magnus, Ibid. 4793 (1972)

47. W. Wolf und N. Karasch, J. Org. Chem. 26, 283 (1961)

48. A. Rieker und H. Iwamura, unveröffentlichte Ergebnisse

49. Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed., CRC-Press 1974

50. W.A. Pryor, J.T. Echols, Jr. und K. Smith, J. Am. Chem. Soc. 88, 1189 (1966)

51. A.D. Britt und E.T. Kaiser, J. Phys. Chem. 69, 2775 (1965)

52. ESR-Spektrum ist identisch mit in folgender Arbeit beschriebenem:
A. Carrington und J. Dos Santos Veiga, Mol. Phys. 5, 21 (1962)

53. H.E. Bachofner, F.M. Beringer und L. Meites, J. Am. Chem. Soc. 80, 4269 (1958) und
J. Am. Chem. Soc. 80, 4274 (1958)

54. F.M. Beringer und B. Bodlaender, J. Org. Chem. 34, 1981 (1969)

55. J.J. Lubinkowski, M. Gomez, J.L. Calderon und W.E. McEwen, J. Org. Chem. 43, 2432 (1978)

56. J.O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. 76, 1540 (1974)

57. H. Masada und Y. Oishi, Chem. Letters 1978, 57

58a. D.R. Stevens und R.S. Bowman, US-Pat. 2, 655,546 (1953)
b. C. Frisell and S. Lawesson, Org. Synth. 41, 91 (1961)
c. M.R.V. Sahyun und D.J. Cram, Org. Synth. 45, 89 (1965)

59. H. Wendt, Ger. Offen. 2, 100, 381 (1972)
C.A. 77: 114030e (1972)

60. H.J. Lucas und E.R. Kennedy, Org. Syntheses, Collect. Vol. III, Wiley, New York, S. 482 (1955)

61. H.J. Lucas, E.R. Kennedy und M.W. Formo, Ibid. S. 483

62. J.G. Sharefkin und H. Salzman, Org. Synth. 43, 62 (1963)

63. Y. Yamada, K. Kashima und M. Okawara, Bull chem. Soc. Jap. 47, 3179 (1974)

64. H. Winkler und H.J.S. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 88, 986 (1966) und
G. Wittig und E. Benz, Chem. Ber. 92, 879 (1958)

65. G. Wittig, Angew. Chem. 53, 241 (1940)
G. Wittig, Acc. Chem. Res. 7, 6 (1974)
K. Albert, Dissertation Tübingen 1976

66. W.T. Olson, H.F. Hipsher, C.M. Bues, I.A. Goodmann, J.H. Lammeck und L.C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc. 69, 2451 (1947)
C.A. (1948) 105g

67. A. Thöl, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1521 (1892)

68. M.D. Curtis und A.L. Allred, J. Am. Chem. Soc. 87, 2554 (1956)

69. N.A. Milas und D.M. Surgenov, J. Am. Chem. Soc. 68, 202 (1946)

70. T.W. Campell und G.W. Coppinger, J. Am. Chem. Soc. 73, 1788 (1951)

71. M. Stein, Dissertation, Tübingen 1977

72. Literatur hierzu:
H. Fischer in "Chemically Induced Magnetic Polarization"
A.R. Lepley and G.L. Closs, Wiley, New York (1973)

Lebenslauf

28. Dezember 1949	geboren in Ebingen Vater: Erhard Sammler, Ingenieur Mutter: Barbara Sammler, geb. Herre
April 1956 - März 1960	Grundschule in Balingen
April 1960 - Juli 1968	Gymnasium in Balingen, am 18.6.1968 mit der Reifeprüfung abgeschlossen.
Oktober 1968	Immatrikulation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen für das Fach Chemie. Diplomvorprüfung abgeschlossen im Oktober 1971
22. März 1974	Eheschließung mit Christa Frank, Sozialarbeiterin, grad.
März 1975	mündliche Diplomhauptprüfung
Dezember 1975 - Dezember 1976	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. A. Rieker
Januar 1977 - Dezember 1978	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen bei Prof. Dr. A. Rieker.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich folgenden Damen und Herren:
Baumann, Bayer, Braun, Breitmaier, Hanack, Jung, Kemmler-Sack, Kessler, Kiedaisch, Kortüm, Kraus, Krüger, Kunze, Lindner, Mauser, Meier, E. Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Rieker, Rüdorff, Rundel, Scheffler, Schweizer, Seelig, Stegmann, Stumpp, Voelter und Zeil.

Druck: Polyfoto Vogt KG
Forststr. 58, Tel. 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1

Druck: Polyfoto Vogt KG
Forststr. 58, Tel. 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1